ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΠΟΡΩΔΗ ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Διατριβή που υπεβλήθη για τη μερική ικανοποίηση των απαιτήσεων για την απόκτηση Διδακτορικού Διπλώματος

> υπό Άννας Ι. Κρητικάκη Χανιά, 2009

©Copyright υπό Άννα Ι. Κρητικάκη

Έτος: 2009

Η διατριβή της Άννας Ι. Κρητικάκη εγκρίνεται:

Τσετσέκου Αθηνά Επίκουρος Καθηγήτρια,

Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής (Επιβλέπουσα)

Γκέκας Βασίλειος Καθηγητής, (συνεπιβλέπων)

Μαντζαβίνος Διονύσιος Αναπληρωτής Καθηγητής, Μέλος τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος Καθηγητής

Κωστάκης Γεώργιος Καθηγητής

Γκότσης Αλέξανδρος Επίκουρος Καθηγητής

Ρόβας Δημήτριος Επίκουρος Καθηγητής Στον Λευτέρη και την οικογένειά μου , για όσα μου έχουν προσφέρει...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήταν παράληψή μου να μην ευχαριστήσω όσους με βοήθησαν στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Αρχικά, θέλω να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα Καθηγήτρια, κυρία Τσετσέκου Αθηνά, Επίκουρο Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχ.Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικου Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την πολύτιμη βοήθεια και συμπαράστασή της. Η παρούσα εργασία ολοκληρώθηκε επιτυχώς χάρη στην ουσιαστική επιστημονική καθοδήγηση που μου προσέφερε, πάντα πρόθυμα και ακούραστα. Πέραν της επιστημονικής καθοδήγησης ιδιαίτερα σημαντική ήταν και η ουσιαστική παρουσία της σε προσωπικό επίπεδο, όπου με ευγενική διάθεση και προθημεία έδινε και συνεχίζει να δίνει λύσεις σε όλα τα προβλήματα. Την ευχαριστώ ειλικρινά για όλα.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ.Β.Γκέκα για την σημαντική συμβολή του στη διεξαγωγή των πειραμάτων και στην συγγραφή της διατριβής. Όποτε χρειαζόμουν βοήθεια ήταν πάντα πρόθυμος να τη προσφέρει. Τον ευχαριστώ θερμά

Οφείλω να ευχαριστήσω τον Αν.Καθηγητή κ. Α.Μαντζαβίνο, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε στην διόρθωση της διατριβής. Οι παρατηρήσεις του ήταν καθοριστικής σημασίας για την ολοκλήρωση της διατριβής.

Εξίσου σημαντική ήταν η συμβολή των μελών της εξεταστικής μου επιτροπής κ.κ Γ.Κ,ωστάκη Δ.Ρόβα,, Ε.Διαμαντόπουλου και Α.Γκότση. Τους ευχαριστώ θερμά για τον χρόνο που διέθεσαν για τη διόρθωση της παρούσας διατριβής και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Οφείλω να ευχαριστήσω ξεχωριστά τον κύριο Γ. Κωστάκη Διευθυντή του εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας ,καθώς, πάντα με καλή διάθεση για προσφορά, στάθηκε δίπλα μου, κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Επίσης τον ευχαριστώ θερμά για την ευγενική παραχώρηση των χώρων του εργαστηρίου Γενικής και Γεχνικής Ορυκτολογίας του για τη πραγματοποίηση σειράς πειραμάτων.

Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ.Ε.Διαμαντόπουλο για την ευγενική παραχώρηση χώρου του εργαστηρίου του για την διεξαγωγή πειραματικών μετρήσεων. Ιδιαίτερα ευχαριστώ και την κυρία Βέτα Κουκουράκη, υπεύθυνη του Εργατηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης του Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης καθώς όποτε χρειάστηκα τη βοήθειά της, ήταν πάντα πρόθυμη να μου την προσφέρει.

Ευχαριστώ την Κυρία Όλγα Παντελάκη μέλος ΕΤΕΠ του Πολυτχνείου Κρήτης για τον χρόνο που αφιέρωσε στην πραγματοποίηση των πειραματικών μετρήσεων. Επίσης, πολύ σημαντική ήταν η βοήθεια του Καθηγητή Α' βαθμίδας του Πολυτεχνείου του Freiberg της Γερμανίας, κυρίου Ανεζίρη Χρήστου,και της Carmen Hille που φρότισαν για την πραγματοποίηση σημαντικών πειραμάτων της εργασίας αυτής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στις συναδέρφους αλλά κυρίως φίλες μου Ελένη Ρούσση και Ευδοκία Τσιουτσιουλικλή για την κατανόηση και τη συμπαράστασή τους. Ειλικρινά σας ευχαρσιτώ πολύ για όλα.

θέλω να ευχαριστήσω επίσης όλους τους συνεργάτες τον εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου κ. Σιμωνέτη Σπύρο, Γ.Καλογερόπουλο, C.Wenzel, B.Poύγγο, Η.Παπούλια, για το ευχάριστο φιλικό κλίμα και την άψογη συνεργασία που είχαμε όλα τα χρόνια που δουλεύαμε στο εργαστήριο.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στο συζηγό μου Λευτέρη που ουσιαστικά συνέβαλε στην ολοκλήρωση της διατριβής. Η υποστήριξη και η βοήθειά του ήταν πολύτιμη και χωρίς την παρουσία του δεν θα ήταν εφικτή η παρουσίαση της διατριβής.

Τέλος οφείλω να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη συνεχή και αμέριστη ηθική συμπαράσταση που μου προσφέρει.

ΣΥΝΤΟΜΟ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ

Η Άννα Ι. Κρητικάκη γεννήθηκε στα Χανιά το Φεβρουάριο του 1977. Αποφοίτησε από το 3° Λύκειο Χανιών και το 1994 εισήχθη μέσω πανελληνίων εξετάσεων στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και ολοκλήρωσε τις προπτυχιακές της σπουδές μετά από πέντε χρόνια. Κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών της σπουδών έλαβε υποτροφία από το Ι.Κ.Υ για τις ακαδημαϊκές της επιδόσεις. Το 2000 έγινε δεκτή στο Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Ειδίκευσης με τίτλο «Ελεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος». Το 2002 ολοκλήρωσε τις υποχρεώσεις της λαμβάνοντας το Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης. Στη συνέχεια έγινε δεκτή στο διδακτορικό πρόγραμμα του ιδίου μεταπτυχιακού προγράμματος.

Από το Δεκέμβρη του 2001 εργάζεται στο εργαστήριο Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου ως εργαστηριακός συνεργάτης συμμετέχοντας ενεργά στις εκπαιδευτικές και ερευνητικές δραστηριότητες του εργαστηρίου. Από το 2006 είναι υπάλληλος αορίστου χρόνου τοποθετημένη στο ίδιο εργαστήριο.

Δίδαξε επί σειρά ετών στο Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης. Έχει εργαστεί σε πλήθος ευρωπαϊκών ερευνητικών προγράμματα που σχετίζονται με τεχνολογία υλικών και ειδικότερα με τις εφαρμογές της, σε βιοϊατρικά υλικά, καταλύτες και κεραμικά φίλτρα. Έχει δημοσιεύσει σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά και συνέδρια και μέρος της δουλειάς της έχει κατοχυρωθεί με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρασκευή ενός πορώδους κεραμικού αποτελεί μια διαδικασία που επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους, όπως τις ιδιότητες των αρχικών υλικών, τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης, την μέθοδο και τις συνθήκες παρασκευής. Το τελικό προϊόν αντίστοιχα, ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται αφενός μεν επηρεάζεται από τις παραμέτρους που αναφέρθηκαν και αφετέρου από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και τον μηχανισμό που κυριαρχεί στο προς διαχωρισμό σύστημα.

Δεδομένου της πολυπλοκότητας της διαδικασίας, μέσω της παρούσας διδακτορικής διατριβής στόχος είναι να αποκτηθεί η τεχνογνωσία ώστε να παρασκευάζονται κεραμικά με ελεγχόμενες ιδιότητες, δηλαδή να δημιουργηθούν οι προδιαγραφές ώστε το τελικό προϊόν να έχει τις απαιτούμενες για την εφαρμογή που προορίζεται ιδιότητες. Παράλληλα, έμφαση δίνεται και στην εφαρμογή των προϊόντων στην περιοχή της μικροδιήθησης και της υπερδιήθησης για την απομάκρυνση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων από το νερό, την ανάκτηση φαινολών από απόνερα ελαιουργείου και την κατακράτηση πρωτεϊνών και οργανικών ενώσεων από προσομοιωμένο αστικό λύμα.

Αρχικά γίνεται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση σε θέματα που αφορούν τη δημιουργία πορωδών κεραμικών. Αναλυτικότερα, στο δεύτερο κεφάλαιο αναφέρονται οι τεχνικές παρασκευής και οι κυριότερες ιδιότητες που επηρεάζουν τη δημιουργία των πορωδών κεραμικών από την επιλογή της αρχικής πρώτης ύλης και των χαρακτηριστικών της ιδιοτήτων, μέχρι την επιλογή του τρόπου μορφοποίησης και των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης.

Στο 3° κεφάλαιο, περιγράφονται συνοπτικά τα βασικότερα χαρακτηριστικά και οι κυριότερες εφαρμογές των κεραμικών μεμβρανών. Από τα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής αναζήτησης, παρατηρείται οτι η πλειοψηφία των εργασιών εστιάζει στις συνθήκες παρασκευής και την απόδοση των κεραμικών μεμβρανών, ενώ δε περιγράφεται λεπτομερώς η συσχέτιση των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής με την απόδοσή τους.

Η θεωρητική ανασκόπηση ολοκληρώνεται στο κεφάλαιο 4, όπου παρουσιάζονται οι σημαντικότερες ερευνητικές εργασίες που αφορούν την ενίσχυση των ιδιοτήτων των κεραμικών. Η έρευνα επικεντρώνεται στη χρήση των νανοκόνεων και την συσχέτισή τους με τη δημιουργία κεραμικών δομών με σημαντικές φυσικές και χημικές ιδιότητες και ιδιαίτερα υψηλές τιμές μηχανικών αντοχών. Επιπλέον, γίνεται αναφορά και στη μελέτη των συνθηκών παρασκευής νανοσύνθετων υλικών, που όπως φαίνεται συμβάλλουν στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων και στον έλεγχο της μικροδομής των υλικών. Συνοψίζοντας, γίνεται μια συνοπτική περιγραφή της μεθόδου διάλυσης – ζελατινοποίησης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διατριβή για τη σύνθεση νανοκόνεων και επιπρόσθετα αναφέρονται οι κυριότερες ερευνητικές μελέτες που αποτέλεσαν το σημαντικότερο εργαλείο για την οργάνωση των πειραματικών συνθηκών και την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Στο κεφάλαιο 5 περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, καθώς και οι βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της εργασίας.

Στο κεφάλαιο 6 αναφέρονται τα βασικότερα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη παρασκευής κεραμικών με πρώτες ύλες κόνεις αλουμίνας (Al₂O₃), με ελεγχόμενες ιδιότητες. Ο έλεγχος της πορώδους δομής επιχειρήθηκε με: α) την επιλογή κόνεων διαφορετικής κοκκομετρίας και τον κατάλληλο συνδυασμό τους, β) την μελέτη της επίδρασης του θερμικού κύκλου έψησης, γ) την προσθήκη κατάλληλων οργανικών επιθυμητής κοκκομετρίας ικανών να δημιουργήσουν πορώδες κατά την καύση τους.

Στο κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται αποτελέσματα της μελέτης της χρήσης νανοκόνεων στην ανάπτυξη κεραμικών φίλτρων ελεγχόμενης πορώδους δομής. Η επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων (ελεγχόμενο πορώδες-υψηλές μηχανικές αντοχές) επιχειρήθηκε με διαφορετικούς τρόπους ανάμειξης με νανοσωματίδια. Ανάλογα με την εφαρμογή και τις επιθυμητές αντοχές, έγινε επιλογή κατάλληλης μεθόδου ανάμιξης. Οι τέσσερεις διαφορετικές μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

α) Απλή ανάμειξη εμπορικής σκόνης και νανονοσκόνης (σε ποσοστό 1%-20% επί της εμπορικής), β) Υγρή λειοτρίβηση (ball milling) μίγματος εμπορικής σκόνης και νανονοσκόνης (σε ποσοστό 1%-20% επί της εμπορικής) γ) Απλή ανάμειξη εμπορικής σκόνης και αιωρήματος νανοσκόνης (sol) (1%-20% κ.β επί της εμπορικής) δ) Απλή ανάμειξη εμπορικής σκόνης Al₂O₃ και αιωρήματος της νανοσκόνης (sol) ακολουθούμενη από μορφοποίηση του παραγόμενου αιωρήματος με την τεχνική της ξήρανσης δια ψεκασμού (spray-drying).

Η επίδραση των νανοκόνεων οδήγησε στη δημιουργία πορωδών υλικών που χαρακτηρίζονται από υψηλό πορώδες, ελεγχόμενο μέγεθος πόρων και σημαντικά ενισχυμένες μηχανικές αντοχές.

Τα κεραμικά που παρασκευάσθηκαν στην πρώτη ενότητα της διατριβής δοκιμάσθηκαν σε εφαρμογές στην περιοχή της μικροδιήθησης και της υπερδιήθησης. Ειδικότερα τα κεραμικά φίλτρα που παρασκευάστηκαν στο κεφάλαιο 6, χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή υβριδικών (οργανικών/ανόργανων) κεραμικών μεμβρανών με την εναπόθεση ισχυρά προσροφητικών πολυμερικών υμενίων στο εσωτερικό της πορώδους δομής τους. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε εμποτισμός με πολυμερές (PEI5-C8) και μελετήθηκε η επίδραση της πορώδους δομής στη διαδικασία εμποτισμού. Επιπλέον, μελετήθηκε η ικανότητα απομάκρυνσης πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (φαινανθρένιο-β-ναφθένιο) από δείγμα νερού.

Στο κεφάλαιο 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χρήσης των κεραμικών φίλτρων αλουμίνας στη περιοχή της μικροδιήθησης, για την απομάκρυνση φαινολών

από απόβλητα ελαιουργείου. Επιπλέον, εξετάσθηκαν τα χαρακτηριστικά της ροής των κεραμικών (διαπερατότητα, ανάκτηση ροής), ενώ περιγράφεται η συσχέτισή τους, με τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των μελετώμενων κεραμικών φίλτρων.

Τα πορώδη κεραμικά φίλτρα που παρασκευάστηκαν με χρήση νανοσωματιδίων επικαλύπτονται με μεμβράνη γ-αλουμίνας και μελετάται η απομάκρυνση πρωτεϊνών και οργανικών ενώσεων από προσομοιωμένο αστικό λύμα. Αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 10 μελετώνται τα χαρακτηριστικά της ροής των μεμβρανών (διαπερατότητα, ανάκτηση ροής, μελέτη παρεμποδιστικών φαινομένων) και προσδιορίζεται η καμπύλη cut-off για όλες τις μεμβράνες

Στο τέλος της εργασίας παρατίθενται τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διατριβή και οι προτεινόμενες κατευθύνσεις για τη συνέχεια της έρευνας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 7 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 7 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 7 2.1 ΠΟΡΩΔΕΣ 7 2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ 8 2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΛΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ 10 2.5.1 Επίλογή πρώτης ύλης. 10 2.5.2 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης. 11 2.5.3 Λειοτρίβηση 11 2.5.4 Ψευδοκοκοποίηση 12 2.5.6 Διαδικασία εξώθησης 13 2.5.6 Σ.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση 17 2.5.7 Εκιδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών πυροσσυσωμάτωσης στη δημιουργία πορώδους δομής 20 2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης 21 2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης 23 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 25 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 25 3.2 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ 26 3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ 28 3.2.1 Ιδιότητες υποστρώματ	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ. 1 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 7 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 7 2.1 ΠΟΡΩΔΕΣ 7 2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ. 8 2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ. 10 2.5.1 Επλογή πρώτης ύλης. 10 2.5.2 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης. 11 2.5.3 Αιοτρίβηση. 11 2.5.4 Ψευδοκοκκοποίηση. 12 2.5.6 Μοφοσοίηση. 12 2.5.6 Δαδικασία εξώθησης. 13 2.5.6 Έμηση-Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση. 17 2.5.7 Επίδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών πυροσσυσωμάτωσης στη δημιουργία πορώδους δομής. 20 2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης. 21 2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης. 23 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ 25 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 25 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 25 3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ 28 3.2.1 Ιδιότητες υποστρώματος 29 29 24 24	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 7 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 7 2.1 ΠΟΡΩΔΕΣ 7 2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ 8 2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ 10 2.5.1 Επίλογή πρώτης ύλης. 10 2.5.2 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης. 11 2.5.3 Λειοτρίβηση 11 2.5.4 Ψευδοκοκοποίηση. 12 2.5.5 Μορφοποίηση 12 2.5.6 Διαδικασία εξώθησης. 13 2.5.6 Σ.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση. 17 2.5.7 Εψρωκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης. 20 2.5.7.1 Χαρκτηριστικά πρώτης ύλης. 21 2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης. 23 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 25 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 25 3.2 ΓΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ 26 3.2.1 Ιδιότητες υποστρώματος 29	1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ 7 2.1 ΠΟΡΩΔΕΣ 7 2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ 8 2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ 10 2.5.1 Επλογή πρώτης ύλης 10 2.5.2 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης 11 2.5.3 Λειοτρίβηση 11 2.5.4 Ψευδοκοκκοποίηση 12 2.5.5 Μορφοποίηση 12 2.5.6 Διαδικασία εξώθησης 13 2.5.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση 15 2.5.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση 17 2.5.7 Επίδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών 17 2.5.7.1 Χαράκτηριστικά πρώτης ύλης 21 2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης 23 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ 25 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 25 3.2 ΓΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ 28 3.2.1 Ιδιότητες υποστρώματος 29	КЕФАЛАЮ 2	7
2.1 ΠΟΡΩΔΕΣ 7 2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ 8 2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ 10 2.5.1 Επλογή πρώτης ύλης 10 2.5.2 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης 10 2.5.3 Λειοτρίβηση 11 2.5.4 Ψευδοκοκκοποίηση 11 2.5.5 Μορφοποίηση 12 2.5.6 Διαδικασία εξώθησης 13 2.5.6 Σψηση-Πυροσυσσωμάτωση 15 2.5.6.1 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση 17 2.5.7 Επίδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών 20 2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης 21 2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης 23 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 25 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 25 3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ 28 3.2.1 Ιδιότητες υποστρώματος 29	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ. 8 2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ. 10 2.5.1 Επίλογή πρώτης ύλης. 10 2.5.2 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης. 11 2.5.3 Λειοτρίβηση. 11 2.5.4 Ψευδοκοκκοποίηση. 11 2.5.5 Μορφοποίηση. 12 2.5.6 Διαδικασία εξώθησης. 13 2.5.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση. 17 2.5.7 Επίδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών 10 πυροσσυσωμάτωσης στη δημιουργία πορώδους δομής. 20 2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης. 21 2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης. 23 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ. 25 3.1<	2.1 ΠΟΡΩΔΕΣ	7
2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ 10 2.5.1 Επιλογή πρώτης ύλης 10 2.5.2 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης 11 2.5.3 Λειοτρίβηση 11 2.5.4 Ψευδοκοκκοποίηση 11 2.5.5 Μορφοποίηση 12 2.5.6 Διαδικασία εξώθησης 13 2.5.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση 15 2.5.6.1 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση 17 2.5.7 Επίδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών 20 2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης 21 2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης. 23 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 3.1<ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	8
2.5.1 Επιλογή πρώτης ύλης	2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	10
2.5.2 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης	2.5.1 Επιλογή πρώτης ύλης	10
2.5.3 Λειοτρίβηση. 11 2.5.4 Ψευδοκοκκοποίηση. 11 2.5.5 Μορφοποίηση. 12 2.5.6 Διαδικασία εξώθησης. 13 2.5.6 Σψηση-Πυροσυσσωμάτωση. 15 2.5.6 Σψηση-Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση. 17 2.5.7 Επίδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών πυροσσυσωμάτωσης στη δημιουργία πορώδους δομής. 20 2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης. 21 2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης. 23 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 3.1<ΕΙΣΑΓΩΓΗ.	2.5.2 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης	11
2.5.4 Ψευδοκοκκοποίηση	2.5.3 Λειοτρίβηση	11
2.5.5 Μορφοποίηση 12 2.5.6 Διαδικασία εξώθησης 13 2.5.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση 15 2.5.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση 17 2.5.7 Επίδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών 17 2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης 21 2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης 23 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ 25 3.1<	2.5.4 Ψευδοκοκκοποίηση	11
2.5.6 Διαδικασία εξώθησης 13 2.5.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση 15 2.5.6.1 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση 17 2.5.7 Επίδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών 17 πυροσσυσωμάτωσης στη δημιουργία πορώδους δομής 20 2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης 21 2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης 23 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ 25 3.1<	2.5.5 Μορφοποίηση	
2.5.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση	2.5.6 Διαδικασία εξώθησης	
2.5.6.1 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση	2.5.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση	
2.5.7 Επίδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών 20 πυροσσυσωμάτωσης στη δημιουργία πορώδους δομής 20 2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης 21 2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης 23 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 25 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ 25 3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 25 3.2 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ 26 3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ 28 3.2.1 Ιδιότητες υποστρώματος 29	2.5.6.1 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση	17
2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης	2.5.7 Επίδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών πυροσσυσωμάτωσης στη δημιουργία πορώδους δομής	
2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης	2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης	
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης	
 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ	КЕФАЛАЮ 3	25
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ	
3.2 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ 26 3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ 28 3.2.1 Ιδιότητες υποστρώματος 29	3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
 3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	3.2 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ	
3.2.1 Ιδιότητες υποστρώματος	3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	
	3.2.1 Ιδιότητες υποστρώματος	
3.3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΣΥΝΔΕΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΙΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ 32	3.3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΣΥΝΔΕΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΙΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ	37
3.3.1 Επιλογή πρώτης ύλης	 3.3.1 Επιλογή πρώτης ύλης 	

3.3.2	Χαρακτηριστικά αιωρήματος	. 34
ΚΕΦΑΛΑΙ	O 4	. 36
ΕΝΙΣΧΥΣΗ	Ι ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	. 36
4.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	. 36
4.2	ΣΧΕΣΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ / ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	. 36
4.3	ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ – ΖΕΛΑΤΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ	. 37
4.4	ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ	. 40
ΚΕΦΑΛΑΙ	O 5	. 51
ΠΕΙΡΑΜΑ	ΓΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	. 51
5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	. 51
5.2 ПАР	ΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΑΛΟΥΜΙΝΑ	. 53
5.2.1 Г	Ιρώτες Ύλες	. 53
5.2.2	Σύνθεση νανοκόνεων οξειδίου του αργιλίου	. 54
5.3	ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	. 55
5.3.1 Δ	ημιουργία μιγμάτων διαφορετικών κόνεων αλουμίνας	. 55
5.3.2 Δ	ημιουργία μιγμάτων με νανοσωματίδια	. 57
5.3.3 <i>Δ</i>	ημιουργία κεραμικών μαζών	. 60
5.3.4 E	ξώθηση	. 61
5.3.5 E	δήρανση	. 62
5.3.6 T	έψηση	. 63
5.4 MEA	ΕΤΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	. 63
5.4.1 T	Ιαρασκευή βέλτιστου αιωρήματος κόνεως γ-αλουμίνας	. 64
5.4.2 E	μβάπτιση του βέλτιστου αιωρήματος	. 65
5.4.3 E	δήρανση	. 65
5.4.4 T	έψηση	. 65
5.4.4 T	Ιροσδιορισμός φόρτισης	. 66
5.5 КАТ МЕМ ПОЛ	ΑΣΚΕΥΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ (ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ / ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ) ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΒΡΑΝΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ	
ΤΩΝ	ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ	. 66
5.6 MEA	ΕΤΗ ΤΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ	
ΕΝΩΣ	ΣΕΩΝ ΑΠΟ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΜΕΝΟ ΑΣΤΙΚΟ ΛΥΜΑ	. 68
5.6.1 X	Καρακτηριστικά διαλύματος τροφοδοσίας	. 69

5.6.4	Μελέτη της διηθητικής ικανότητας κεραμικών υποστρωμάτων αλουμίνας	
	για την απομάκρυνση φαινολών από απόνερα ελαιουργείων	75
5.7 TE	ΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	77
5.7.1	Κοκκομετρική ανάλυση με laser	77
5.7.2	Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας (B.E.T).	77
5.7.3	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	78
5.7.4	Μετρήσεις ιξώδους	80
5.7.5	Μέτρηση Ζ-Δυναμικού	80
5.7.6	Μέτρηση πορώδους με ποροσιμετρία Hg	81
5.7.7	Διαστολομετρία	83
5.7.8	Αντοχή σε κάμψη	84
ΚΕΦΑΛΑ	JO 6	86
ΑΝΑΠΤΥ	ΞΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ.	86
6.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	86
6.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	87
6.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	88
6.3.1	Κοκκομετρική ανάλυση	88
6.3.2	Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας	89
6.3.3	Αποτελέσματα μελέτης συμπεριφοράς των δοκιμίων κατά την	
	πυροσυσσωμάτωση	89
6.3.4	Αποτελέσματα πορώδους δομής	91
6.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	. 104
ΚΕΦΑΛΑ	JO 7	. 106
ΕΠΙΔΡΑΣ	ΤΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	
ΦΙΛΤΡΩΙ	Ν ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ	. 106
7.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	. 106
7.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	. 107
7.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	. 107
7.3.1	Χαρακτηριστικά δομής νανοσωματιδίων	. 107
7.3.2	Ανάμειξη συμβατικής σκόνης α-αλούμινας –νανοκόνεων	. 109
7.3.3	Ανάμειξη συμβατικής σκόνης α-αλούμινας –αιωρήματος νανοκόνεων	. 115
7.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	. 120
ΚΕΦΑΛΑ	JO 8	. 122

κατασκ	ΕΥΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ (ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ/ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ) ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	
MEMBPA	ΑΝΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣ-ΡΟΦΗΤΙΚΩΝ	
ΠΟΛΥΜ	ΕΡΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ Τ	ΓΩΝ
KEPAMI	ΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ	122
8.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	122
8.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	123
8.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	124
8.4 ΣΥ	ΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	135
ΚΕΦΑΛΑ	AIO 9	136
МЕЛЕТН АЛОҮМ	Ι ΤΗΣ ΔΙΗΘΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΊ ΙΝΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΝΕΡΑ	ΓΩΝ
ΕΛΑΙΟΥ	ΡΓΕΙΩΝ	136
9.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	136
9.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	136
9.3 MI	ΕΛΕΤΗ ΔΙΗΘΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	
ΥП	ΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ	137
9.3.1	Προσδιορισμός υδραυλικής αγωγιμότητας και ροής του διαλύματος	137
9.3.2	2 Προσδιορισμός βαθμού απόρριψης κεραμικών υποστρωμάτων	141
9.3.3	Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων ελαιουργείων	143
9.4 ΣY	ΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	146
ΚΕΦΑΛΑ	AIO 10	147
МЕЛЕТН ТН ХРНХ	Η ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΡΟΣΟΜΕΙΩΜΕΝΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΛΥΜΑΤΟΣ Μ ΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	E 147
10.1	ΓΙΣΑΓΟΓΗ	147
10.1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΜΒΡΑΝΟΝ ΥΠΕΡΛΙΗΘΗΣΗΣ	148
10.2		151
10.5	1 Μαλάτη δυηθητικής μεριώτητας του καραμικόυ μουβοσιμόυ του	131
10.5	.1 Μελετή δηθητικής ικανότητας των κεραμικών μεμρρανών που προκύπτουν από τα υποστρώματα συμβατικής σκόνης α-αλούμινας νανοκόνεων (SG PM)	- 152
10.2		152
10.5		152
10.3	.1.2. Μελετη φαινομενων παρεμποδισμού της ροης	156
10.3	.1.3. Μελέτη του βαθμού συγκράτησης και της καμπύλης cut off	159
10.3	2 Μελέτη διηθητικής ικανότητας των κεραμικών μεμβρανών που	
	προκυπτουν απο τα υποστρωματα συμρατικης σκονης α-αλουμινας- αιωρήματος βαιμίτη (SOL-SD)	162

10.3	2.1. Προσδιορισμός διαπερατότητας του νερού	162
10.3	2.2 Μελέτη φαινομένων παρεμποδισμού της ροής	165
10.3	 2.3. Μελέτη του βαθμού συγκράτησης και της καμπύλης cut off 	167
10.4	Επίδραση των χαρακτηριστικών των υποστρωμάτων στα χαρακτηριστι	κά
	της ροής	169
10.5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	171
ΚΕΦΑΛΑ	AIO 11	176
ΣΥΜΠΕΙ	ΡΑΣΜΑΤΑ –	176
ΜΕΛΛΟ	ΝΤΙΚΕΣ ΕΠΕΚΤΑΣΕΙΣ	176
11.1	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	176
11.2	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΕΚΤΑΣΕΙΣ	178
ΒΙΒΛΙΟΙ	ΈΑΦΙΑ	180
ПАРАРТ	HMA A:	190
кокко	ΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ LASER	190
ПАРАРТ	HMA B:	194
ΠΑΡΑΣΚ	ΈΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ	194
ПАРАРТ	НМА Г:	201
ΠΡΟΣΔΙΟ	ΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ	201
ПАРАРТ	НМА Δ:	204
ΑΠΟΤΕΛ	ΕΣΜΑΤΑ Ζ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ	204
ПАРАРТ	HMA E:	207
ΑΠΟΤΕΛ	ΕΣΜΑΤΑ ΙΞΩΔΟΥΣ	207
ПАРАРТ	ΗΜΑ ΣΤ:	210
ΑΠΟΤΕΛ	ΣΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ Η⊴ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ	
ΠΟΥ ΕΝ	ΣΧΥΘΗΚΑΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	210
ПАРАРТ	НМА Н:	215
ΑΠΟΤΕΛ	ΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ Ηg ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	215
ПАРАРТ	НМА Θ:	224
ΑΠΟΤΕΛ	ΕΣΜΑΤΑ ΡΟΗΣ-ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ	
ΕΛΑΙΟΥ	ΡΓΕΙΟΥ	224
ΠΡΟΤΥΓ	ΙΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΑΛΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ	225
ПАРАРТ	HMA I:	227
ΑΠΟΤΕΛ	ΕΣΜΑΤΑ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	227

ПАРАРТНМА К:	242
ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ	242

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 Βασικές παράμετροι ελέγχου για τη παρασκευή κεραμικών με ελεγχά ιδιότητες	όμενες 3
Σχήμα 1.2 Βασικές παράμετροι ελέγχου για τη παρασκευή κεραμικών ενισχυμε νανοσωματίδια	ένα με 4
Σχήμα 2.1 Μέγεθος πόρων και εφαρμογές πορωδών υλικών	8
Σχήμα 2.2 Βασικά στάδια παρασκευής κεραμικών	10
Σχήμα 2.3 Εμβολικός εξωθητής[16]	13
Σχήμα 2.3 Βασικές κατηγορίες πυροσυσσωμάτωσης[23]	16
Σχήμα 2.4 Ανάπτυξη λαιμών μεταξύ των σωματιδίων κατά τη διάρκει πυροσσυσωμάτωσης [23]	α της 18
Σχήμα 3.1 Τυπική δομή πορώδους κεραμικής μεμβράνης[39]	27
Σχήμα 4.1 Επίδραση του πορώδους στην αντοχή σε κάμψη κεραμικών αλοι [16]	υμίνας 37
Σχήμα 4.2 Σχηματική απεικόνιση των βασικών σταδίων της μεθόδου sol-gel κα παραγόμενων προϊόντων	αι των 40
Σχήμα4.3 Δομή core -shell	49
Σχήμα 5.1. Ξηραντήρας δια ψεκασμού (Buci, B-290)	59
Σχήμα 5.2. Αναμεικτήριο τύπου Z-Blade	60
Σχήμα 5.3. Εξωθητής εμβολικού τύπου	62
Σχήμα 5.4. Κεραμικά υποστρώματα κυψελοειδούς μορφής	62
Σχήμα 5.5 α)Ράουλα διαμόρφωσης σχήματος, β) Ξήρανση ράβδων στο πυρια	ντήριο 63
Σχήμα 5.6. Καμπύλη βέλτιστης συγκέντρωσης διασπορέα του αιωρήματος κερα κόνεως γ-αλουμίνας	αμικής 64
Σχήμα 5.7. Τεχνική εμβάπτισης (dip-coating)	65
Σχήμα 5.8. Μεμβρανοθήκη	67
Σχήμα 5.9: Κελί υπερδιήθησης Model 8200, Amicon	69
Σχήμα 5.10 Διάταξη πειραμάτων διήθησης	75
Σχήμα 5.11. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)	79
Σχήμα 5.12. Ποροσίμετρο Hg Autopore IV 9500, Micromeritics	82
Σχήμα 5.13. Πενετρόμετρο (δειγματοφορέας του οργάνου)	82
Σχήμα 5.14. Διαστολόμετρο Netzsch DIL 402C	84

Σχήμα 5.15. Διαστολόμετρο Netzsch DIL 402C. Διακρίνεται ο κλίβανος και ο Δοκιμές αντοχών σε κάμψη με την συσκευή Netzsch 5.16. Σγήμα Σχήμα 6.1: Κοκκομετρική ανάλυση με τη μέθοδο laser των κόνεων αλουμίνας.......88 Σχήμα 6.2. Συγκριτικό διάγραμμα διαστολομετρίας αρχικών κόνεων αλουμίνας......90 Σγήμα 6.3: Κατανομή μεγέθους πόρων διαφόρων κεραμικών από αλουμίνα που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500 °C......91 Σγήμα 6.4. Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών προεργομένων από α-αλουμίνες 94 πυροσυσσωματωμένες σε διάφορες θερμοκρασίες 1500, 1550 και 1600 (AL115)....94 Σχήμα 6.5. Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών προερχομένων από α-αλουμίνες 94 πυροσυσσωματωμένες σε διάφορες θερμοκρασίες 1500, 1550 και 1600 (TAB45) ...94 Σγήμα 6.6. Κατανομή μεγέθους πόρων των κεραμικών από αλουμίνα AL115 μετά από προσθήκη οργανικού διαφορετικής ονομαστικής κοκκομετρικής κατανομής (100,200,450) και έψηση στους 1500 °C.....96 Σχήμα 6.7. Κατανομή μεγέθους πόρων των κεραμικών από αλουμίνα ALTAB45 μετά από προσθήκη οργανικού διαφορετικής ονομαστικής κοκκομετρικής κατανομής (100,200,450) και έψηση στους 1500 °C......97 Σχήμα 6.9: Σύγκριση των κατανομών μεγέθους πόρων των κεραμικών που προκύπτουν από την ανάμειξη κόνεων αλουμίνας διαφορετικής κοκκομετρίας100 Σχήμα 6.10. Αντοχή σε κάμψη διαφόρων αλουμινών με και χωρίς τη προσθήκη οργανικού φορτίου (α) AL115 (β) ALTAB45 (γ) ALSD (δ) μείγμα κόνεων μετά από Σχήμα 6.11: Μικροδομή κεραμικών αλουμίνας που προέρχονται α) από την κόνι AL115 β) ALTAB45 και γ) ALSD μετά από πυροσυσσωμάτωση τους στους 1500 °C. Σχήμα 7.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Philips model XL 30 ESEM) για: α) τις νανοκόνεις γ- αλούμινας και β) για το αιώρημα βαιμίτη .108 Σχήμα 7.2 Επίδραση του ποσοστού σε νανοκόνεις στο πορώδες και την αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων που προκύπτουν με απευθείας ανάμειξη μίγματος συμβατικής αλούμινας-νανοκόνεων και έχουν πυροσυσσωματωθεί στους α)1500 °C c) 1600 °C και με υγρή λειοτρίβηση του μίγματος στις αντίστοιχες θερμοκρασίες b)1500 °C d) Σχήμα 7.3. Κατανομή μεγέθους πόρων των δοκιμίων α) που προκύπτουν με

Σχήμα 7.5 Συγκριτικό διάγραμμα διαστολομετρίας α) των μιγμάτων εμπορικής σκόνης αλούμινας-ναοκόνεων που προκύπτουν με απλή ανάμιξη β) των μιγμάτων εμπορικής σκόνης αλούμινας-νανοκόνεων που έχουν υποστεί υγρή λειοτρίβηση ...114

Σχήμα 7.8 Συγκριτικό διάγραμμα διαστολομετρίας α) των μιγμάτων εμπορικής σκόνης αλούμινας-αιωρήματος νανοκόνεων β) των μιγμάτων εμπορικής σκόνης αλούμινας-αιωρήματος νανοκόνεων που έχουν υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού119

Σχήμα 8.4 Ποσοστό φαινανθρενίου που απομένει στο διάλυμα μετά τη διαδικασία εφαρμογής διαδοχικών εμποτισμών του πολυμερούς στα κεραμικά φίλτρα Α και C.

Σχήμα 8.5. Ποσοστό ναφθενίου που απομένει στο διάλυμα μετά τη διαδικασία εφαρμογής διαδοχικών εμποτισμών του πολυμερούς στα κεραμικά φίλτρα C........130

Σχήμα 8.7 Ανάλυση τη μικροδομής του υβριδικού φίλτρου που πρέκευψε με εμποτισμό α)22% PEI5-C8 του φίλτρου τύπου Α (αριστερή στήλη)και β) 0,5/3.3% PEI5-C8 του φίλτρου τύπου Β(δεξιά στήλη)......132

Σχήμα 9.1 Ροή του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου για το φίλτρο AL115139

Σχήμα 9.2 Ροή του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου για το φίλτρο ALTAB45 ...139

Σχήμα 9.3 Ροή του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου για το φίλτρο ALTAB45 ...140

Σχήμα 10.1. Μικροδομή της μεμβράνης γ- αλούμινας α) x5000 β) x300.....148

Σχήμα 10.9 Καμπύλη cut –off των κεραμικών μεμβρανών τύπου α)SOL και β) SD.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πορώδη κεραμικά αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία των κεραμικών υλικών με αλματώδη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια. Τα πορώδη κεραμικά καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στον τομέα της διήθησης, σαν φίλτρα για την διήθηση αερίων και υγρών, μεμβράνες και φορείς καταλυτών. Ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή και για την κατά το δυνατόν αποτελεσματικότερη λειτουργία τους απαιτείται μια συγκριμένη πορώδης δομή η οποία πρέπει να είναι απολύτως ελεγχόμενη από τον κατασκευαστή του κεραμικού. Για παράδειγμα, οι κεραμικοί φορείς στους καταλυτικούς μετατροπείς αυτοκινήτων πρέπει να διαθέτουν ένα πορώδες της τάξης του 30% περίπου και ένα μέσο μέγεθος πόρων 3-10 μm. Ένα φίλτρο ή μια μεμβράνη μικροδιήθησης πρέπει να έχει πορώδες μεγαλύτερο από 30% και μέγεθος πόρων ανάλογα με τη χρήση (μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση). Παράλληλα, τα πορώδη κεραμικά πρέπει να παρουσιάζουν μεγάλη ικανότητα κατακράτησης σωματιδίων, αυξημένες μηχανικές αντοχές, αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, σε θερμικούς αιφνιδιασμούς και μεγάλη διάρκεια ζωής.

Αναγνωρίζοντας τις πολλαπλές δυνατότητες αξιοποίησης των πορωδών κεραμικών γίνεται κατανοητό ότι οι προδιαγραφές που πρέπει να πληρούν είναι ποικίλες. Ο τομέας των πορωδών κεραμικών είναι σε συνεχή ερευνητική εξέλιξη και η βιβλιογραφία εστιάζεται στη μελέτη των συνθηκών παρασκευής, στη βελτίωση των τελικών ιδιοτήτων, στην ανάπτυξη νέων υλικών, στην εξάλειψη των διαφόρων αδυναμιών που προκύπτουν από τη χρήση τους, όπως η ευθραυστότητα, το υψηλό κόστος παρασκευής, στην εύρεση νέων μεθόδων παρασκευής ή την απλοποίηση των υπαρχόντων.

Η παρασκευή ενός πορώδους κεραμικού αποτελεί μια διαδικασία που επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους, όπως τις ιδιότητες των αρχικών υλικών, τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης, την μέθοδο και τις συνθήκες παρασκευής. Γίνεται σαφές από τα παραπάνω ότι η μελέτη παρασκευής πορωδών δομών επιβάλλει τον ακριβή έλεγχο των παραμέτρων που αναφέρθηκαν σε όλα τα στάδια παρασκευής των κεραμικών. Από την σωστή επιλογή της αρχικής πρώτης ύλης και των χαρακτηριστικών της ιδιοτήτων, μέχρι την επιλογή του τρόπου μορφοποίησης και των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης. Δεδομένου της πολυπλοκότητας της διαδικασίας, μέσω της παρούσας διδακτορικής διατριβής στόχος είναι να αποκτηθεί η τεχνογνωσία ώστε να παρασκευάζονται κεραμικά με ελεγχόμενες ιδιότητες, δηλαδή να δημιουργηθούν οι προδιαγραφές ώστε το τελικό προϊόν να έχει τις απαιτούμενες για την εφαρμογή που προορίζεται ιδιότητες. Παράλληλα έμφαση δίνεται και στην εφαρμογή των προϊόντων σε εφαρμογές μικροδιήθησης και υπερδιήθησης για την απομάκρυνση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων από το νερό, την ανάκτηση φαινολών από απόνερα ελαιουργείου και την κατακράτηση πρωτεϊνών και οργανικών ενώσεων από προσομοιωμένο αστικό λύμα.

Η παρούσα διατριβή διαχωρίζεται σε τέσσερις ενότητες η κάθε μια από τις οποίες συνδέεται άμεσα με τις υπόλοιπες. Αναλυτικά στην πρώτη ενότητα, η μελέτη επικεντρώνεται στη παρασκευή κεραμικών με πρώτη ύλη κόνεως αλουμίνας (*Al₂O₃*) με ελεγχόμενες ιδιότητες. Ο έλεγχος της πορώδους δομής επιχειρείται κυρίως με:

α) Την επιλογή κόνεων διαφορετικής κοκομετρίας και τον κατάλληλο συνδυασμό τους.

β) Τη μέθοδο προπαρασκευής της σκόνης.

γ) Την μελέτη της επίδρασης του θερμικού κύκλου έψησης.

 δ) Τη μελέτη προσθήκης κατάλληλων οργανικών επιθυμητής κοκκομετρίας ικανών να δημιουργήσουν πορώδες κατά την καύση τους.

Η συνδυαστική μελέτη που πραγματοποιείται στα πλαίσια της πρώτης ενότητας καθορίζει σημαντικά πρότυπα για τον έλεγχο των ιδιοτήτων του κεραμικού. Ωστόσο ένα σημαντικό μειονέκτημα που προκύπτει στις δομές με υψηλό πορώδες είναι ότι οι μηχανικές αντοχές των παραγόμενων πορωδών κεραμικών είναι σχετικά μικρές ως αποτέλεσμα και σε αντιστάθμισμα του υψηλού πορώδους.

Σκοπός της δεύτερης ενότητας της διδακτορικής διατριβής είναι η ανάπτυξη τεχνικής η οποία οδηγεί στη δημιουργία πορωδών υλικών που χαρακτηρίζονται από υψηλό πορώδες και ελεγχόμενο μέγεθος πόρων. Ιδιότητες που μπορούν να ρυθμιστούν κατά βούληση όπως προκύπτει και από τη μελέτη της πρώτης ενότητας και επιπλέον παρουσιάζουν σημαντικά ενισχυμένες μηχανικές αντοχές. Για το σκοπό αυτό η συμβατική σκόνη Al₂O₃ πριν τη μορφοποίηση αναμιγνύεται με μικρή ποσότητα νανοσωματιδίων ακολουθώντας διαφορετικούς τρόπους ανάμειξης.

Η μέθοδος sol-gel (διάλυσης-ζελατινοποίησης) χρησιμοποιείται για τη σύνθεση νανοσωματιδίων. Μελετώντας τις βασικές παραμέτρους που επηρεάζουν τη δημιουργία των νανοσωματιδίων όπως, την αναλογία H₂O / αλκοξειδίου, τη θερμοκρασία, το χρόνο και τη θερμοκρασία γήρανσης και τις συνθήκες ξήρανσης είναι δυνατή είτε η δημιουργία ενός διαλύματος (sol), όπου έχουμε κολλοειδή διασπορά των νανοσωματιδίων, είτε μιας γέλης (gel) όπου σχηματίζεται το μεγαλομόριο που εκτείνεται στον συνολικό όγκο του διαλύματος. Έτσι, τα νανοσωματίδια προστίθενται είτε ως αιώρημα (sol) είτε ως ξηρή σκόνη (πύρωση της γέλης). Η ανάμιξη της συμβατικής σκόνης και των νανοσωματιδίων γίνεται με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους με σκοπό την όσο δυνατόν καλύτερη διασπορά τους στη μήτρα της συμβατικής σκόνης:

α) Με απλή ανάμειξη της εμπορικής σκόνης και της νανονοσκόνης (σε ποσοστό 1%-20% επί της συμβατικής).

β) Με υγρή λειοτρίβηση (ball milling) του μίγματος της εμπορικής σκόνης και της νανονοσκόνης (σε ποσοστό 1%-20%).

γ) Με απλή ανάμειξη της εμπορικής σκόνης και αιωρήματος της νανοσκόνης (sol) (1%-20% κ.β).

δ) Με απλή ανάμειξη της εμπορικής σκόνης Al_2O_3 και αιωρήματος της νανοσκόνης (sol) ακολουθούμενη από μορφοποίηση του παραγόμενου αιωρήματος με την τεχνική της ξήρανσης δια ψεκασμού (spray-drying).

Η επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων (ελεγχόμενο πορώδες-υψηλές μηχανικές αντοχές) επιχειρείται με τους διαφορετικούς τρόπους ανάμειξης με τα νανοσωματίδια. Συνεπώς ανάλογα με την εφαρμογή που προορίζονται και τις αντοχές που είναι επιθυμητές για τη συγκεκριμένη εφαρμογή μπορεί να επιλεγεί η πιο κατάλληλη μέθοδος ανάμειξης σταθμίζοντας έτσι το κόστος της μεθόδου. Οι σκόνες που χρησιμοποιούνται και στις δύο ενότητες μορφοποιούνται σε ράβδους, δισκία και κυψελοειδείς ράβδους 52 καναλιών με εξώθηση.

Ο έλεγχος της πορώδους δομής για την παρασκευή πορωδών κεραμικών αποτελεί μια πολύπλοκη διαδικασία. Στα σχήματα που ακολουθούν (Σχήμα 1.1 και 1.2) παρουσιάζονται οι βασικότερες παράμετροι που επηρεάζουν τόσο το στάδιο της παρασκευής όσο και τις τελικές ιδιότητες των κεραμικών.



Σχήμα 1.1 Βασικές παράμετροι ελέγχου για τη παρασκευή κεραμικών με ελεγχόμενες ιδιότητες



Σχήμα 1.2 Βασικές παράμετροι ελέγχου για τη παρασκευή κεραμικών ενισχυμένα με νανοσωματίδια

Επόμενος στόχος της διατριβής αποτελεί η ανάπτυξη μεμβράνης μικροδιήθησης / υπερδιήθησης. Παρότι η διήθηση με τη χρήση μεμβρανών αποτελεί αντικείμενο συνεχούς επιστημονικής μελέτης τις τελευταίες δεκαετίες και η χρήση τους είναι ήδη καθιερωμένη στη βιομηχανία, εντούτοις προκύπτουν συνεχώς νέα ζητούμενα που δεν έχουν μελετηθεί. Έτσι, η έρευνα συνεχίζεται αφενός με στην αναζήτηση καινοτόμων υλικών και αφετέρου σε βελτίωση των συνθηκών της διήθησης. Ωστόσο όμως, στην πλειονότητα των ερευνητικών εργασιών δεν δίνονται επαρκείς πληροφορίες για τις παραμέτρους που επηρεάζουν την διεργασία και τη συσχέτιση τους με την απόδοση της μεμβράνης. Γενικά, η αποδοτικότητα της διεργασίας της διήθησης μέσω μεμβρανών συνδέεται με τα γαρακτηριστικά του υποστρώματος (πορώδες, κατανομή, μέγεθος πόρων), τα χαρακτηριστικά της επίστρωσης και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του συστατικού που διαχωρίζεται. Συνήθως, στις περισσότερες εργασίες ή διπλώματα ευρεσιτεχνίας που αναφέρονται στις κεραμικές μεμβράνες αναφέρονται μεμονωμένα οι παράμετροι που αναφέρθηκαν και δεν περιγράφεται λεπτομερώς η συσχέτιση τους με την απόδοση της διεργασίας. Συνεπώς απαιτείται περισσότερη έρευνα που θα επικεντρώνεται στη μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την σύνθεση των μεμβρανών καθώς και της επίδρασης τους στις εφαρμογές που καλούνται τελικά να εξυπηρετήσουν. Αναλυτικότερα η μελέτη θα περιλαμβάνει:

α) Την επίστρωση των παραγόμενων πορωδών κεραμικών με ανόργανες μεμβράνες υψηλού πορώδους. Η επικάλυψη των κεραμικών γίνεται με εμπλουτισμό του δοκιμίου σε ένα υδατικό αιώρημα εμπορικής σκόνης γ- Al₂O₃.

β) Μελέτη της αλληλεπίδρασης της πορώδους δομής του υποστρώματος και των χαρακτηριστικών της προς επικάλυψη κόνεως στις ιδιότητες της επίστρωσης.

Η τελευταία ενότητα περιλαμβάνει την εφαρμογή των παραγόμενων κεραμικών μεμβρανών σε τομείς που σχετίζονται με το περιβάλλον. Έτσι, τα παραγόμενα φίλτρα 52 καναλιών που παρασκευάστηκαν στο πρώτο μέρος χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων από το νερό. Το στάδιο αυτό της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος και επιπλέον μελετήθηκε η κατασκευή υβριδικών μεμβρανών με την εναπόθεση ισχυρά προσροφητικών πολυμερικών υποστρωμάτων. Η απομάκρυνση των pAHs γίνεται με μικροδιήθηση.

Επίσης, μελετήθηκε η χρήση διαφορετικών κεραμικών υποστρωμάτων για την απομάκρυνση φαινολών από απόνερα ελαιουργείου. Η μελέτη αφορά και στο χαρακτηρισμό των κεραμικών υποστρωμάτων και στη συσχέτισή τους με τα αποτελέσματα της διήθησης.

Τέλος, μελετάται η εφαρμογή των παραγόμενων κεραμικών που έχουν ενισχυθεί με νανοσωματίδια σε συσκευή υπερδιήθησης για την κατακράτηση πρωτεϊνών και οργανικών ενώσεων από προσομοιωμένο αστικό λύμα και ερευνάται η συσχέτιση των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής με τη ροή και τη διαπερατότητα.

Ένα μέρος των ερευνητικών αποτελεσμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής έχει παρουσιαστεί στις ακόλουθες δημοσιεύσεις και έχει κατοχυρωθεί με το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας:

Α. Άρθρα σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά:

- Tsetsekou, A., Arkas, M., Kritikaki, A., Simonetis, S., Tsiourvas, D., "Optimization of hybrid hyperbranched polymer/ceramic filters for the efficient absorption of polyaromatic hydrocarbons from water," *in Journal of Membrane Science*, vol. 311, issue.1-2, pp. 128-135, 2008.
- A. Kritikaki, A. Tsetsekou, "Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol-gel derived nanometer alumina: Effect of mixing method," *in Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, issue 9, pp. 1603-1611, 2009

Β. Άρθρα σε πρακτικά συνεδρίων με κρίση:

A.Tsetsekou, A. Kritikaki, E.Tsioutsioulikli, "Nanoalumina Sol-Gel Synthesis and Application for Strengthening Porous Ceramics," *in Proceedings of the* 10th International Conference of European Ceramic Society, Berlin, Germany, 2007. Γ. Άρθρα σε πρακτικά συνεδρίων:

- iv. Α. Κρητικάκη, Α. Τσετσέκου, C. Hille, "Επίδραση της χρήσης νανοκόνεων στην ανάπτυξη κεραμικών φίλτρων ελεγχόμενης πορώδους δομής," 4° Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Αθήνα, 2005.
- ν. Α. Κρητικάκη, Α. Τσετσέκου, Ε. Ρούσση, "Μελέτη σταθεροποίησης μιγμάτων νανοκόνεων-συμβατικής σκόνης αλουμίνας," 4° Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Αθήνα, 2005.
- vi. Α. Κρητικάκη, Α. Τσετσέκου, Σ. Σιμωνέτης, "Ανάπτυξη κεραμικών φίλτρων ελεγχόμενης πορώδους δομής," 3° Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Αθήνα, 2002.
- Δ. Διπλώματα ευρεσιτεχνίας:
- vii. Α. Κρητικάκη, Α. Τσετσέκου "Ενισχυμένα πορώδη κεραμικά φίλτρα, Δίπλωμα Ευρεσιτεχνίας Αρ. Νο 1005950, OBI Μάρτιος 2007, Αθήνα.
- Ε. Δημοσιεύσεις σε προετοιμασία
- viii. A.Kritikaki, V. Gekas, A. Tsetsekou, "Synthesis and characterization of alumina ceramic membranes prepared by different ceramic supports: Effect of substratre characteristics,".

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

2.1 ΠΟΡΩΔΕΣ

Ως πορώδες ορίζεται το ογκομετρικό κλάσμα των πόρων ενός υλικού. Το πορώδες μπορεί να πάρει τιμές από 0 μέχρι πάνω από το 90% του ολικού όγκου. Σε ένα συμπύκνωμα κόνεος αν V_{ν} είναι ο όγκος που δεν καταλαμβάνει η ύλη, τότε το πορώδες ε εκφράζεται μαθηματικά ως εξής:

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_V + V_S},\tag{2.1}$$

όπου V_s είναι ο όγκος που καταλαμβάνει το στερεό και $V_v + V_s$ είναι ο συνολικός όγκος του συμπυκνώματος.

Είναι σαφές ότι το πορώδες είναι πάντα υπαρκτό στα κεραμικά που παρασκευάζονται με συμπύκνωση κόνεως υπό την επίδραση θερμότητας. Οι πόροι που περιέχονται στο κεραμικό μπορεί να είναι ανοικτοί στην επιφάνεια (φαινόμενο ή ανοικτό πορώδες) είτε εγκλεισμένοι στη δομή του (κλειστό πορώδες). Το φαινόμενο πορώδες είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς έχει άμεση επίδραση σε ιδιότητες όπως η διαπερατότητα και η ειδική επιφάνεια. Πριν την έψηση του κεραμικού όλο το πορώδες εκπροσωπείται από ανοικτούς πόρους. Κατά την διάρκεια της έψησης, οι αρχικοί πόροι αλλάζουν μορφή και μέγεθος (γίνονται μικρότεροι) και πιο σφαιρικοί, τα σωματίδια συγχωνεύονται, τα κενά ανάμεσα στους κόκκους μετασχηματίζονται σε πόρους ενώ πολλοί ανοικτοί πόροι είτε εξαλείφονται είτε μετασχηματίζονται σε κλειστούς.

Όπως προαναφέρθηκε, το πορώδες ορίζεται βάσει των πόρων. Έτσι, τα πορώδη υλικά κατηγοριοποιούνται βάσει του μεγέθους των πόρων που διαθέτουν. Σύμφωνα με τον IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), τα πορώδη υλικά ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: τα μικροπορώδη (περιοχή της νανοδιήθησης και αντίστοφης ώσμοσης) με μεγέθη <2*nm*, τα μεσοπορώδη (περιοχή της υπερδιήθησης)με μεγέθη πόρων μεταξύ 2–50*nm* και τα μακροπορώδη (περιοχή της μικροδιήθησης)με μεγέθη πόρων >50*nm*.

Στο σχήμα 2.1 που ακολουθεί απεικονίζονται τα μεγέθη πόρων κοινών πορωδών υλικών. Ο διαχωρισμός των πορωδών υλικών βασίζεται στις διαμέτρους πόρων συγκεκριμένων εφαρμογών των υλικών. Έτσι, οι ζεόλιθοι αντιπροσωπεύουν τα μικροπορώδη υλικά, ενώ τα υλικά που προκύπτουν από τεχνικές αφρισμού ή από

μεθόδους διάλυσης ζελατινοποίησης (πχ αερογέλη ή νανοσύνθετα υλικά), συγκαταλέγονται στα μεσοπορώδη. Όσον αφορά στα μακροπορώδη υλικά, πληθώρα υλικών αποτελούν αντιπροσωπευτικά δείγματα της κατηγορίας όπως κεραμικά φίλτρα, φορείς, καταλύτες, κεραμικές μεμβράνες, αφρώδη υλικά (πολυμερή, σύνθετα, κεραμικά) κ.ά. Δεδομένου ότι στόχο της παρούσας εργασίας αποτελεί η μελέτη συνθηκών παρασκευής πορωδών κεραμικών για χρήση σε φίλτρα και υποστρώματα μεμβρανών έμφαση θα δοθεί στις τεχνικές παρασκευής και τις ιδιότητες των μακροπορώδων υλικών [1].



Σχήμα 2.1 Μέγεθος πόρων και εφαρμογές πορωδών υλικών

2.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

Συνήθης τεχνική δημιουργίας πορώδους αποτελεί η εισαγωγή σχηματιστών πόρων (pore formers) στο αρχικό συμπύκνωμα κόνεων. Τα πρόσθετα αυτά κατά την έψηση τους αποσυντίθεται ή δημιουργούν αέριες φάσεις και έτσι σχηματίζονται νέες θέσεις πόρων στη δομή. Αναλυτικότερα οι σχηματιστές πόρων ταξινομούνται στις ακόλουθες κατηγορίες:

Σχηματισμός πορώδους με την δημιουργία αέριας φάσης: Τα πιο αντιπροσωπευτικά δείγματα της κατηγορίας είναι το CaCO₃ (ανθρακικό ασβέστιο) και το NH₄NO₃ (νιτρικό αμμώνιο) τα οποία μέσω θέρμανσης διασπώνται εκλύοντας αέριες φάσεις που αποτελούν και τους πόρους. Τα πρόσθετα για να είναι αποδοτικά πρέπει να θερμαίνονται σε θερμοκρασία ελάχιστα μικρότερη της πυροσυσσωμάτωσης ώστε να διατηρηθούν οι πορώδεις δομές και να αποφευχθεί η μεγέθυνση των κόκκων. Οι Suzuki et al

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

[2, 3], χρησιμοποιώντας ανθρακικά δημιούργησαν πόρους σε μίγμα κόνεων αποτελούμενο από φυσικό δολομίτη/ζιρκονία για την παρασκευή πορώδους CaCrO₃, δηλαδή δομικών κεραμικών.

- Πρόσθετα διατήρησης όγκου: Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει στοιχεία όπως NaCl, κόκκους ζάχαρης, άμυλο κ.α τα οποία είναι δυνατό λόγω της χημικής τους σύστασης να δημιουργούν πόρους [4].
- Οργανικοί σχηματιστές πόρων οργανικά: Αποτελούνται κυρίως από οργανικά στοιχεία και στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται κυτταρίνες, αμίνες, υδρογονάνθρακες, ρητίνες [5] κ.ά.

Μια νέα κατηγορία μεθόδων παρασκευής πορωδών υλικών είναι η τεχνική της Τα πορώδη κεραμικά μπορούν να παρασκευαστούν γρήσης εκμαγείων. χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο με σπογγώδη πορώδη δομή πχ σπόγγος πολυμερούς, το οποίο εμβαπτίζεται σε ένα κεραμικό αιώρημα έως ότου όλοι οι πόροι του να πληρωθούν. Στη συνέχεια ακολουθεί προσεκτική ξήρανση και πυρόλυση σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 300-800 °C ώστε να προκληθεί κατάρρευση του αφρού. Τέλος, ακολουθεί η πυροσυσσωμάτωση και η δημιουργία της τελικής δομής που αποτελείται από πορώδες της τάξης 40-95% και μεγέθη πόρων από 200μm-3mm. Κεραμικά αυτής της κατηγορίας βρίσκουν κυρίως εφαρμογή στον τομέα των φίλτρων για διήθηση τηγμένων μετάλλων παρουσιάζουν όμως το σημαντικό μειονέκτημα της μικρής μηχανικής αντοχής. Εξέλιξη της παραπάνω μεθόδου αποτελεί η χρήση φυσικών προτύπων. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται η γρήση διατόμων για την παρασκευή πορωδών υλικών [6].

Το ξύλο και τα παράγωγά του χρησιμοποιούνται επίσης ως εκμαγεία καθώς η δομή τους απαρτίζεται από διασταυρωμένα κανάλια με καθορισμένα μεγέθη πόρων. Ένα παράδειγμα αποτελεί η αντίδραση αερίου SiO με οργανικής προέλευσης ξύλο για το σχηματισμό μονόλιθων από καρβίδιο του πυριτίου [7]. Το πορώδες των δομών κυμαίνεται από 25%-95% και το μέγεθος των πόρων εξαρτάται από τη δομή του ξύλου. Έτσι τα κεραμικά αυτής της κατηγορίας είναι κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν ανοικτές δομές και κατάλληλα οριοθετημένους πόρους όπως και στον τομέα της κατάλυσης και στο φιλτράρισμα υγρών και αερίων. Πέρα όμως από το ξύλο ερευνητές χρησιμοποιώντας κοράλια ως φυσικά πρότυπα παρασκεύασαν πορώδη υλικά [8, 9]. Όπως αναφέρθηκε και για την απλή τεχνική δημιουργίας προτύπου άμεση συνέπεια της ανοικτής δομής είναι η ανισοτροπία που παρουσιάζουν οι μηχανικές ιδιότητες. Ένα άλλο μειονέκτημα της παραπάνω μεθόδου είναι η πολυπλοκότητα της διαδικασίας και το κόστος που απαιτείται για κάθε στάδιο επεξεργασίας.

Πορώδη κεραμικά μπορούν επίσης να παρασκευασθούν με τη βοήθεια απλής χημείας και συγκεκριμένα μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης και εξάτμισης. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η δημιουργία πορωδών κεραμικών από τιτανία μέσω προσεκτικού ελέγχου εξάτμισης διαλύματος Τi [10]. Έχει αναφερθεί επίσης στη βιβλιογραφία η δημιουργία πορώδους ζιρκονίας μέσω επιλεκτικής έκπλυσης μαγνησίας από ένα διφασικό μίγμα που δημιουργήθηκε μέσω ευτηκτικού μετασχηματισμού [3]. Αντίστοιχα πορώδη κεραμικά από Τi με διάμετρο πόρων από 0.5-5μm παρασκευάστηκαν μέσω έκπλυσης, για την δημιουργία αισθητήρων αερίων. Έτσι, άλατα Na και Ca εκπλύθηκαν έτσι ώστε το συνολικό άθροισμα των TiO₂ και SiO₂ να είναι μεγαλύτερο του 95% [11].

Γίνεται σαφές από τα παραπάνω ότι η μελέτη παρασκευής πορωδών δομών επιβάλλει τον ακριβή έλεγχο διαφόρων παραμέτρων σε όλα τα στάδια παρασκευής των κεραμικών. Από την επιλογή της αρχικής πρώτης ύλης και των χαρακτηριστικών της ιδιοτήτων, μέχρι την επιλογή του τρόπου μορφοποίησης και των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης.

2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΠΟΡΩΔΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

Η δημιουργία πορωδών κεραμικών ακολουθεί τα βασικά στάδια παρασκευής που παρουσιάζονται στο σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2 Βασικά στάδια παρασκευής κεραμικών

2.5.1 Επιλογή πρώτης ύλης

Η διαδικασία επιλογής της πρώτης ύλης για την παρασκευή ενός κεραμικού προϊόντος αποτελεί το πρώτο σημαντικό στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας καθώς βάσει αυτής της επιλογής θα καθορισθεί ή εν γένει απόδοση του τελικού προϊόντος. Πρέπει λοιπόν να επιλεγεί ένα υλικό το οποίο παρουσιάζει καλύτερο συνδυασμό ιδιοτήτων για την εφαρμογή που προορίζεται.

2.5.2 Προετοιμασία Πρώτης Ύλης

Το στάδιο της επιλογής ακολουθεί η κατάλληλη προετοιμασία των υλικών για την μορφοποίησή τους. Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει τη μετατροπή των πρώτων υλών σε σκόνη με ελεγχόμενο μέγεθος σωματιδίων μέσω διεργασιών λειοτρίβησης και ταξινόμησης κατά μέγεθος. Μέσω αυτής της διαδικασίας το αρχικό υλικό έχει το απαιτούμενο εύρος μεγέθους σωματιδίων και αυξημένη ειδική επιφάνεια γεγονός που το καθιστά ενεργό στα επόμενα στάδια της διαδικασίας. Οι ιδιότητες αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές γιατί όπως αναφέρεται και σε επόμενη ενότητα καθορίζουν τη πορώδη δομή και τη πυκνότητα του τελικού προϊόντος.

2.5.3 Λειοτρίβηση

Η κατάτμηση της πρώτης ύλης πραγματοποιείται σε ξηρή μορφή ή υπό μορφή αιωρήματος με τη χρήση μηχανικών μέσων. Η ξηρή λειοτρίβηση πραγματοποιείται με μέσα άλεσης κεραμικά σε ειδικές διατάξεις που ονομάζονται μύλοι τριβής. Η επιλογή του σχήματος των μέσων άλεσης είναι εξίσου σημαντική καθώς επηρεάζει την κοκκομετρική κατανομή των κόνεων. Έτσι, οι σφαίρες οδηγούν στην παραγωγή ευρείας κατανομής μεγέθους κόκκων, ενώ στενότερη κατανομή παρουσιάζει η χρήση κυλίνδρων[12]. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων που προκύπτουν με ξηρή λειοτρίβηση είναι της τάξης των 2μm γι'αυτό και για μικρότερα μεγέθη επιλέγεται υγρή λειοτρίβηση.

Η υγρή λειοτρίβηση πραγματοποιείται με τη δημιουργία κατάλληλου αιωρήματος της σκόνης σε ειδικούς σφαιρόμυλους (ball milling) με τη χρήση αλεστικών μέσων.

2.5.4 Ψευδοκοκκοποίηση

Πολλές μέθοδοι μορφοποίησης, όπως η εξώθηση, απαιτούν την βελτίωση των ρεολογικών ιδιοτήτων των κεραμικών κόνεων για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν καλύτερα στη διαδικασία μορφοποίησης. Ψευδοκοκκοποίηση είναι η διαδικασία μέσω της οποίας οι αρχικοί κόκκοι του υλικού συσσωματώνονται σε ψευδοκόκκους επιθυμητού σχήματος και μεγέθους. Η συνένωση των κόκκων πραγματοποιείται μέσω ασθενών ηλεκτροστατικών δυνάμεων Van der Waals και πολλές φορές υποβοηθάται με τη προσθήκη συνδετών. Αποτέλεσμα της συνένωσης δεν αποτελεί μόνο η βελτίωση της ρεολογίας των κεραμικών κόνεων αλλά και η μείωση των απωλειών σε λεπτά κλάσματα κόνεων. Το γεγονός αυτό ενισχύει τις ιδιότητες των κόνεων κάνοντας τες πιο δραστικές και βελτιώνει ιδιότητες που εξαρτώνται από την συνένωση κόκκων, όπως είναι η θερμική αγωγιμότητα[13].

Η συνήθης τεχνική που χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη δημιουργία ψευδόκοκκων είναι η ξήρανση δια ψεκασμού. Με την τεχνική αυτή, η πρώτη ύλη που είναι συνήθως αιώρημα κεραμικής κόνεως, διοχετεύεται υπό υψηλή πίεση και ταχύτητα σε ένα στενό στόμιο και μέσω θερμού αέρα ξηραίνεται απότομα σχηματίζοντας ψευδοκόκκους. Οι σφαιρικοί κόκκοι σχηματίζονται λόγω εντόνων επιφανειακών τάσεων. Στη ποιότητα των παραγόμενων κόνεων κύριο λόγο παίζουν οι ιδιότητες του αιωρήματος τροφοδοσίας καθώς επίσης και οι συνθήκες λειτουργίας της ξήρανσης παράμετροι που λαμβάνονται πάντα υπόψη πριν την εκτέλεση της διαδικασία.

2.5.5 Μορφοποίηση

Οι τεχνικές επεξεργασίας των κεραμικών ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: τη συμπίεση, την υδροθερμική ή πλαστική διαμόρφωση σχήματος και τη χύτευση. Η επιλογή των μεθόδων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το μέγεθος και το σχήμα του τελικού προϊόντος, οι ιδιότητες η ζητούμενη εφαρμογή, και φυσικά το κόστος.

Στον τομέα των πορωδών κεραμικών, οι πιο διαδεδομένες τεχνικές μορφοποίησης είναι η εξώθηση και η υγρή χύτευση. Η εξώθηση αποτελεί μάλλον την περισσότερο εφαρμοζόμενη τεχνική. Σύμφωνα με τα στοιχεία της διεθνούς αγοράς κεραμικών, η σημερινή παγκόσμια παραγωγή προσεγγίζει τα 550 εκατομμύρια τόνους εκ των οποίων τα 365 εκατομμύρια απευθύνονται στον τομέα των δομικών κεραμικών για τη παρασκευή πλίνθων, κεραμιδιών πλακιδίων και σωλήνων αποχέτευσης. Δεδομένου ότι τα δομικά κεραμικά μορφοποιούνται εξολοκλήρου με εξώθηση, συνεπώς το 70% της παγκόσμιας αγοράς των κεραμικών παράγονται, μέσω αυτής της τεχνικής.

Η εξώθηση κεραμικών δραστηριοποιείται σε 3 βασικούς τομείς βάσει των κυριότερων εφαρμογών που καλύπτει: στον τομέα των προϊόντων που βασίζονται στην άργιλο και συγκεκριμένα στη παρασκευή δομικών κεραμικών, στα είδη εστίασης και στη παρασκευή προηγμένων κεραμικών με έμφαση στους τομείς του περιβάλλοντος και την ηλεκτρονική βιομηχανία. Οι βασικότερες χρήσεις της εξώθησης δίνονται στον Πίνακα 2.1 [14, 15].

Τομέας	Πρώτες ύλες	Παραγόμενο	Χρήσεις
Εφαρμογής		μέγεθος κόκκων	
Δομικά κεραμικά	Προϊόν αργίλου αποτελούμενο από χονδρόκοκκα σωματίδια	1000µm	Πλίνθοι, κεραμίδια, πλακίδια
Λευκά είδη	Προϊόν αργίλου αποτελούμενο από λεπτά σωματίδια	100μm	Είδη πορσελάνης, αγγειοπλαστικής, οικιακές χρήσεις, υδραυλικές εγκαταστάσεις, σκεύη χρήσης χημικών
Προηγμένα κεραμικά	Οξείδια, καρβίδια, νιτρίδια	10 μm	Φορείς καταλυτών, φίλτρα, μεμβράνες, ηλεκτρόδια, κελιά καυσίμων.

Πίνακας 2.1 Βασικότερες χρήσεις της εζώθησης

2.5.6 Διαδικασία εξώθησης

Η εξώθηση είναι μια μέθοδος μορφοποίησης κατά την οποία η πλαστική κεραμική μάζα ωθείται μέσα από ένα στόμιο καλουπιού επιθυμητής γεωμετρικής διατομής με συμπιεστική δύναμη συμπίεσης που ασκείται μέσω εμβόλου (Σχήμα 2.3). Για τη δημιουργία της κεραμικής μάζας απαιτείται η ύπαρξη σημαντικού ποσοστού υγρασίας και η προσθήκη στην αρχική πρώτη ύλη των απαιτούμενων πλαστικοποιητών. Σημαντικοί παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την επιτυχή λειτουργία της εξώθησης και τη δημιουργία τελικής πορώδους δομής είναι



Σχήμα 2.3 Εμβολικός εζωθητής[16]

- α) οι ιδιότητες των κεραμικών κόνεων
- β) το είδος της υγρής φάσης
- γ) το είδος και τα τεχνικά χαρακτηριστικά του εξωθητή

Α. Ιδιότητες κεραμικών κόνεων

Δύο βασικές ιδιότητες των κεραμικών κόνεων επηρεάζουν τη διεργασία της εξώθησης και τις τελικές ιδιότητες της παραγόμενης κεραμικής μάζας, το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των αυτών. Γενικά έχει καταγραφεί [14, 15, 17] ότι η επιλογή μικρού μεγέθους σωματιδίων αυξάνει το ρυθμό πυροσυσσωμάτωσης και μειώνει την τάση διαχωρισμού των φάσεων κατά την έξωθηση. Ωστόσο όμως στη πράξη η προσθήκη λεπτόκοκκων σωματιδίων εντείνει τη δημιουργία συσσωματωμάτων και δυσχεραίνει τη λειτουργία του εξωθητή. Για τη δημιουργία πορώδους δομής αποτελεσματικότερη είναι η χρήση χονδρότερων κόνεων ή αναμίξεις μικρού ποσοστού λεπτόκοκκων σε μήτρα χονδρόκοκκων.

Η επίδραση της κατανομής μεγέθους των κόκκων συνδέεται με τον τρόπο που διατάσσονται τα σωματίδια μεταξύ τους. Κόνεις που παρουσιάζουν στενή κατανομή απαιτούν μεγαλύτερη ποσότητα υγρασίας για τη δημιουργία εύπλαστης κεραμικής μάζας, ενώ η επιλογή κόνεων με ευρεία κατανομή μεγέθους σωματιδίων ή μίγμα

κόνεων αυξάνει τη πυκνότητα της εύπλαστης μάζας και επομένως ελαχιστοποιεί το ποσοστό της απαιτούμενης υγρασίας [13, 18].

Β. Υγρή φάση

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω η τεχνική της εξώθησης απαιτεί τη δημιουργία εύπλαστης μάζας για την παραγωγή των τελικών προϊόντων. Η πλαστική μάζα πρέπει να έχει αρκετή αντοχή ώστε να επιτρέψει τη μορφοποίηση του σώματος διαμέσου της μήτρας και τη διατήρηση του σχήματός του κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, όσο και στα επόμενα στάδια της ξήρανσης και της έψησης. Επειδή η παρούσα μελέτη εστιάζεται στην εξώθηση κεραμικών κόνεων και είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι οι κεραμικές κόνεις έχουν φτωχές ρεολογικές ιδιότητες [17, 19-22] είναι κατανοητό ότι πέρα από την προσθήκη του νερού απαιτείται και η παρουσία διαφόρων πρόσθετων για την ενίσχυση της πλαστικότητας και τη βελτίωση των ιδιοτήτων του ωμού υλικού.

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες είναι οι συνδέτες, οι διασπορείς και οι πλαστικοποιητές. Κάθε ένα από τα προσθετικά που αναφέρονται τις περισσότερες φορές επιτελεί συνδυασμό λειτουργιών κατά τη διάρκεια της διεργασίας. Ο ρόλος τους αφορά μόνο στη διαδικασία της εξώθησης και γι'αυτό απομακρύνονται με ελεγχόμενο ρυθμό τόσο στο στάδιο της ξήρανσης όσο και της έψησης. Πιο συγκεκριμένα, το συνδετικό υλικό προσδίδει αντοχή στο ωμό μορφοποιημένο σώμα και ταυτόχρονα λειτουργεί ως μέσο λίπανσης των κόκκων. Τα πιο διαδεδομένα συνδετικά υλικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των κεραμικών είναι είτε κολλοειδή διαλύματα ή κόνεις οργανικής ή ανόργανης φύσης (μεθυλοκυτταρίνη, άργιλοι), όπως επίσης και μόρια και συνδέτες οργανικοί ή ανόργανοι (κυτταρίνη, πολ. αλκοόλες, γλυκόλες, κεριά). Ο ρόλος του διασπορέα συνδέεται με την ενεργοποίηση της επιφάνειας των κόκκων και τη βελτίωση της ικανότητας διαβροχής τους από την υγρή φάση.

Οι πλαστικοποιητές προσδίδουν πλαστικότητα στο ωμό σώμα ώστε να είναι δυνατή η μορφοποίηση του. Πέρα από τα βασικά προσθετικά που αναφέρθηκαν έχει αναφερθεί και η χρήση κροκιδοποιητών-αποκροκιδοποιητών που ευνοούν ή εμποδίζουν αντίστοιχα τη συσσωμάτωση των κόνεων [15, 20] όπως επίσης και η προσθήκη πηκτικών για την αύξηση του ιξώδους της υγρής φάσης.

Η σωστή επιλογή της υγρής φάσης και των προσθετικών είναι σαφές ότι αποτελεί καίρια παράμετρο για την επιτυχία της εξώθησης καθώς επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του ωμού σώματος και κατά συνέπεια τις ιδιότητες του τελικού αντικειμένου. Επομένως, οι ατέλειες που προκύπτουν ως αποτέλεσμα λανθασμένου σχεδιασμού επηρεάζουν την ξήρανση αλλά και την διαδικασία της έψησης και τελικά υποβαθμίζουν τις ιδιότητες του τελικού κεραμικού προϊόντος.

2.5.6 Έψηση-Πυροσυσσωμάτωση

Η μελέτη των συνθηκών της πυροσυσσωμάτωσης αποτελεί το σημαντικότερο μέσο ελέγχου των ιδιοτήτων των κεραμικών καθώς οι βασικότερες αλλαγές που λαμβάνουν χώρα κατά την εξέλιξη της, καθορίζουν τις τελικές ιδιότητες του αντικειμένου. Αποτέλεσμα της έψησης του ωμού μορφοποιημένου δοκιμίου είναι η δημιουργία ενός συνεκτικού πυκνού προϊόντος. Η μετατροπή αυτή συνοδεύεται από μεταβολές στο σχήμα και το μέγεθος των αρχικών πρώτων υλών, στο πορώδες και τη μορφή των πόρων. Οι μεταβολές των αρχικών πρώτων υλών με τη σειρά τους επηρεάζονται από τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης (χρόνος θερμοκρασία) και από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες τους ιδιότητες (μέγεθος, σχήμα κόνεων, καθαρότητα).

Ως πυροσυσσωμάτωση χαρακτηρίζεται η διεργασία της δομικής διασύνδεσης των κόκκων ενός υλικού κατά την έψηση, με ταυτόχρονη μεταβολή στο σχήμα και το μέγεθος των πόρων. Κατά την διάρκεια του φαινομένου, λόγω διάχυσης των ιόντων μέσω των σημείων επαφής των σωματιδίων δημιουργούνται γέφυρες μεταξύ των σωματιδίων με την μορφή των "λαιμών" που ουσιαστικά συνδέουν τα σωματίδια. Παράλληλα, ο κενός χώρος μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων γίνεται πόρος. Σε αυτό το στάδιο η πυκνότητα της αρχικής σκόνης μπορεί να είναι 50% έως 60% της θεωρητικής. Όσο εξελίσσεται η διαδικασία οι πόροι γίνονται μικρότεροι και περισσότερο σφαιρικοί, και η πυκνότητα πλησιάζει το 70-92% της θεωρητικής.

Η πυροσσυσωμάτωση διακρίνεται σε δύο βασικές κατηγορίες βάσει της φυσικής κατάσταση των συστατικών της κεραμικής μάζας, πυροσσυσωμάτωση στερεάς κατάστασης και πυροσυσσωμάτωση παρουσία υγρής φάσης.

Στην πρώτη περίπτωση, η πυροσυσσωμάτωση πραγματοποιείται όταν ένα συμπύκνωμα κόνεως μετατρέπεται πλήρως σε πυκνό υλικό με τη θέρμανση του σε υψηλή θερμοκρασία, τέτοια ώστε να μην εμφανίζεται υγρή φάση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση, η υγρή φάση συνυπάρχει με το στερεό υλικό κατά τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης. Στο σχήμα 2.3 απεικονίζονται οι διαφορετικές κατηγορίες πυροσυσσωμάτωσης έτσι στη θερμοκρασία T_1 κυριαρχεί πυροσυσσωμάτωση στερεής κατάστασης για το συμπύκνωμα κόνεων A,B με X σύσταση ενώ στη θερμοκρασία T_3 (όπου $T_3 > T_4$) κυριαρχεί η πυροσυσσωμάτωση παρουσία υγρής φάσης για το ίδιο συμπύκνωμα κόνεων [23].



Σχήμα 2.3 Βασικές κατηγορίες πυροσυσσωμάτωσης[23]

Παράλληλα με τις δύο βασικές κατηγορίες πυροσυσσωμάτωσης συχνά στη βιβλιογραφία αναφέρεται και η πυροσυσσωμάτωση μέσω ενός αντιδρώντος υγρού και μέσω ιξώδους ροής. Η πυροσυσσωμάτωση μέσω ιξώδους ροής συμβαίνει όταν ο όγκος της υγρής φάσης είναι αρκετά μεγάλος, οπότε για να επιτευχθεί πλήρης αύξηση της πυκνότητας απαιτείται ιξώδης ροή του μίγματος χωρίς να προκληθεί μεταβολή στο σχήμα. Όσον αφορά στη πυροσυσσωμάτωση μέσω ενός αντιδρώντος υγρού, η διεργασία πραγματοποιείται μέσο ενός υγρού το οποίο δημιουργείται στη θερμοκρασία έψησης και αντιδρά με μια στερεή φάση του συστήματος.

Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζεται ένα παράδειγμα της παραπάνω κατηγορίας. Συμπύκνωμα κόνεως A-B με σύσταση X_1 πυροσυσσωματώνεται πάνω από το ευτυκτικό σημείο αλλά κάτω από την καμπύλη solidus (π.χ σε θερμοκρασία T_2). Επειδή η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης είναι πάνω από την ευτικτική σχηματίζεται υγρή φάση λόγω αντίδρασης των A,B. Όσο εξελίσσεται όμως η πυροσυσσωμάτωση, η υγρή φάση απομακρύνεται και απομένει μόνο η στερεή φάση.

Η πυροσυσσωμάτωση παρουσία υγρής φάσης, μέσω αντιδρώντος υγρού συναντάται σε συστήματα όπως το UO₂ με προσθήκη TiO₂, MgO με προσθήκη καολινίτη, καθώς επίσης στη παρασκευή βαρίστορων από οξείδιο του ψευδαργύρου και συσσωρευτών από SrTiO₃. Στην επόμενη ενότητα θα αναλυθούν τα βασικά στάδια της διεργασίας της πυροσυσσωμάτωσης σε στερεή κατάσταση, καθώς αντικείμενο της μελέτης αποτελεί η παρασκευή πορωδών κεραμικών από αλουμίνα οπότε δεν υπεισέρχεται κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης παρουσία ή δημιουργία υγρής φάσης [23, 24].
2.5.6.1 Πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση

Με τον όρο πυροσυσσωμάτωση σε στερεή κατάσταση εννοούμε τη δομική διασύνδεση σε στερεή κατάσταση των σωματιδίων του αρχικού υλικού για τη δημιουργία ενιαίας πυκνότερης δομής. Η διεργασία αυτή είναι κατάλληλη για την παρασκευή πληθώρας κεραμικών υλικών ικανών να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα μεμβρανών, φορείς καταλυτών, μηχανικά μέρη όπως βαλβίδες, κύλινδροι, πιστόνια και άλλα εξαρτήματα[16].

Η δρώσα δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση είναι η ελάττωση της συνολικής επιφανειακής ενέργειας. Η συνολική επιφανειακή ενέργεια μιας κόνεως εκφράζεται ως γΑ όπου γ είναι η ειδική ενέργεια και Α η συνολική επιφάνεια. Η μείωση της συνολικής ενέργειας εκφράζεται ως:

$$\Delta(\gamma A) = A \Delta \gamma + \gamma \Delta A . \tag{2.2}$$

Επομένως η αλλαγή στην επιφανειακή ενέργεια Δγ οφείλεται στην αύξηση της πυκνότητας. Αυτό συμβαίνει διότι η μείωση της συνολικής επιφάνειας συνεπάγεται μείωση των διεπιφανειακών ενεργειών λόγω των διεπιφανειών στερεού / ατμού με νέες αλλά χαμηλότερης ενέργειας διεπιφάνειες στερεού-στερεού. Όσον αφορά την αλλαγή στην επιφάνεια, είναι αποτέλεσμα μεγένθυσης των κόκκων.

Γενικά η εξέλιξη του φαινομένου χωρίζεται σε τρία στάδια [23-27]:

- I. Αρχικό Στάδιο: Οι κόνεις συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας λαιμούς στα σημεία επαφής του. Η πυκνότητα σε αυτό το στάδιο μπορεί να αυξηθεί από 50-60% και ενδέχεται η αναδιάταξη των κόκκων.
- II. Ενδιάμεσο Στάδιο: Οι συμπαγείς κόνεις και οι πόροι σχηματίζουν ένα συνεχές δίκτυο και οι πόροι βρίσκονται στα όρια κόκκων. Όταν η επιφάνεια του λαιμού αυξάνεται, η παρεμπόδιση της κίνησης των ορίων ελαττώνεται μέχρις ότου γίνει εφικτή η ανάπτυξη των κόκκων. Η φάση των πόρων ελαττώνεται και στο σημείο αυτό η πυκνότητα είναι 92-95%.
- ΙΙΙ. Τελικό Στάδιο: Στο σημείο αυτό οι πόροι περιγράφονται ως απομονωμένες σφαίρες, που μπορεί να περιέχουν αέριο. Όταν οι πόροι διαχωρίζονται από τα όρια των κόκκων τις περισσότερες φορές παρατηρείται ακανόνιστη ανάπτυξη των κόκκων. Επίσης συχνά οι πόροι σε αυτό το στάδιο συνενώνονται με αποτέλεσμα να μεγεθύνονται.

Η ανάπτυξη του λαιμού μπορεί να λάβει χώρα με 6 διαφορετικούς μηχανισμούς μεταφοράς μάζας. Γενικά οι κυριότερες μεταβολές κατά την πυροσυσσωμάτωση συμβαίνουν στο πρώτο στάδιο, αλλά δεν είναι πάντα απλή η περιγραφή τους. Οι περισσότεροι ερευνητές χρησιμοποιούν το μοντέλο δύο σφαιρικών σωματιδίων για την περιγραφή, ενώ σύγχρονες μελέτες χρησιμοποιούν μοντέλα με ακανόνιστο πλατύ σχήμα [28]. Θεωρώντας τα μοντέλα δύο σφαιρικών σωματιδίων Σχ. 2.4 τα οποία βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους (το α παρουσιάζει συρρίκνωση), παρατηρείται ότι στην πρώτη περίπτωση (2.4α) η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων δεν μεταβάλλεται, αλλά το μέγεθος του λαιμού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στη 17

δεύτερη περίπτωση (2.4.β) το μέγεθος του λαιμού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (μέσω της μεταφοράς σωματιδίων), λόγω διάχυσης εξαιτίας της διαφοράς στη συγκέντρωση κενών κρυσταλλικών θέσεων σε καμπύλες επιφάνειες.



Σχήμα 2.4 Ανάπτυζη λαιμών μεταζύ των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της πυροσσυσωμάτωσης [23]

Αν γίνει η παραδοχή ότι η γωνία μεταξύ των σωματιδίων είναι 180⁰ και θεωρηθεί ότι το μέγεθος του κόκκου δεν αλλάζει κατά την πυροσυσσωμάτωση τότε η ακτίνα *r* της καμπυλότητας του λαιμού, ορίζεται ως εξής:

$$r = \frac{x^2}{2\alpha} \quad (2.3)$$

Η επιφάνεια του λαιμού Α και ο όγκος προκύπτουν ως εξής:

A = 2πx 2r = 2π
$$\frac{x^3}{\alpha}$$
 και και $V = \int A dx = \int \frac{2πx^3}{a} = \frac{πx^4}{2a}$

Όπου α είναι η ακτίνα του σωματιδίου και x η ακτίνα του λαιμού. Στη περίπτωση της

γεωμετρίας με συρρίκνωση
$$r \simeq \frac{x^2}{4a}, A \simeq \frac{\pi x^3}{a}$$
 και $V \simeq \frac{\pi x^2 2r}{2} \simeq \frac{\pi x^4}{4a}$

Παρατηρείται λοιπόν ότι όταν επικρατεί συρρίκνωση, οι αντίστοιχες τιμές υποδιπλασιάζονται.

Η συγκέντρωση των κρυσταλλικών θέσεων είναι μεγαλύτερη στην επιφάνεια του λαιμού συγκριτικά με το εσωτερικό ή της επιφάνειας. Οι δομικές αλλαγές που συμβαίνουν κατά την εξέλιξη του φαινομένου, εξαρτώνται από διάφορους μηχανισμούς μεταφοράς και η πλειονότητά τους είναι διαδικασίες διάχυσης. Στο πίνακα 2.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι μηχανισμοί και οι παράμετροι που σχετίζονται με αυτούς.

Μηχανισμός Μεταφοράς	Έναρζη Μετακίνησης	Λήζη Μετακίνησης	Αύξηση
Ενδοκρυσταλλική Διάχυση	Όρια κρυσταλλιτών Λαιμός		Ναι
Διάχυση μέσω ορίων κρυστάλλων	Όρια κρυσταλλιτών Λαιμός		Ναι
Ιξώδης ροή	Μάζα υλικού	Λαιμός	Ναι
Επιφανειακή διάχυση	Εξωτερική Επιφάνεια	Λαιμός	Οχι
Μεταφορά αέριας φάσης	Εξωτερική Επιφάνεια	Λαιμός	Ναι
Εξάτμιση – Συμπύκνωση	Εξωτερική Επιφάνεια	Λαιμός	Όχι
Διάχυση αερίων			Όχι

Πίνακας 2.2 Βασικότεροι μηγανισμοί μεταφοράς κατά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης

Όπως παρατηρείται από τον πίνακα, η πλειονότητα των μηχανισμών μεταφοράς συνεισφέρει στην αύξηση της πυκνότητας και μόνο όταν επικρατεί επιφανειακή διάχυση και διάχυση αερίου επέρχεται μείωση της επιφάνειας χωρίς αύξηση της πυκνότητας. Γενικά όταν μεταφέρεται υλικό από την επιφάνεια του κόκκου προς το λαιμό, η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων δεν αλλάζει αλλά αυξάνει το μέγεθος του λαιμού της ανακατανομής των σωματιδίων. Όταν όμως υφίσταται μεταφορά από τα όρια των κόκκων προς το λαιμό ή από τη μάζα του υλικού οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων των σωματιδίων μειώνονται επομένως η πυκνότητα αυξάνεται.

Κατά την εξέλιξη του φαινομένου και ενώ οι λαιμοί μεγεθύνονται η δομή των πόρων είναι συνεχής σχηματίζοντας κανάλια μέσα στη μάζα του στερεού. Στο σημείο αυτό, ξεκινάει το ενδιάμεσο στάδιο στο οποίο ο ρυθμός πυροσσυσωμάτωσης μειώνεται επομένως οι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας που προαναφέρθηκαν είναι λιγότερο ισχυροί. Ωστόσο όμως οι μηχανισμοί επιφανειακής διάχυσης προκαλούν μετακίνηση των σωματιδίων από την επιφάνεια των μεγάλων πόρων στους μικρούς, με συνέπεια τη μείωση του όγκου των πρώτων και τη μεγέθυνση των δευτέρων. Όσο εξελίσσεται το φαινόμενο οι πόροι απομονώνεται σε φυσαλίδες μέσα σε μια συνεχή μάζα υλικού οπότε και επέρχεται το τελικό στάδιο της πυροσσυσωμάτωσης. Στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται μια συνοπτική περιγραφή των σαφορά τις ιδιότητες των υλικών.

Στάδιο	Παρατήρηση
Αρχικό (ανάπτυξη λαιμών στα σημεία	Μείωση πορώδους ≃12% και
επαφής των σωματιδίων)	συρρίκνωση της τάξης 3-5%
	Τα όρια των κόκκων σχηματίζουν
	λαιμούς
	Πυκνότητα πάνω από 65% της
	θεωρητικής
Ενδιάμεσο	Ανοικτή, συνεχής δομή πόρων
	Συρρίκνωση πόρων και ανάπτυξη
	κόκκων
	Σημαντική μείωση του πορώδους
	Πυκνότητα κυμαίνεται από 65-90% της
	θεωρητικής
Τελικό	Απομονωμένοι πόροι
	Μεταβολή στο σχήμα των πόρων
	Πόροι που βρίσκονται μακριά από τα
	όρια των κρυσταλλιτών

Πίνακας 2.3Βασικά στάδια και αλλαγές που πραγματοποιούνται κατά την πυροσυσσωμάτωση

Αναμφισβήτητα, η πυροσυσσωμάτωση αποτελεί ίσως το πιο κρίσιμο στάδιο της παρασκευής των πορωδών κεραμικών καθώς αυτό καθορίζει τις τελικές ιδιότητες των υλικών. Ελέγχοντας λοιπόν τους παράγοντες που επηρεάζουν το φαινόμενο είναι δυνατό να ρυθμίσει κάποιος εξ'αρχής τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

2.5.7 Επίδραση των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών πυροσσυσωμάτωσης στη δημιουργία πορώδους δομής

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση και τελικά την τελική δομή μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες. Αυτές που σχετίζονται με τα αρχικά υλικά και αυτές που σχετίζονται με τις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια του φαινομένου και είναι κυρίως θερμοδυναμικές παράμετροι.

Πινάκας 2.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση και τη μικροδομή και σχετίζονται με τις τελικές ιδιότητες των κεραμικών.

Αρχική πρώτη ύλη	Κόνεις: σχήμα, μέγεθος, κατανομή, συσσωμάτωση.
	Χημεία κόνεως: σύσταση, καθαρότητα, ομοιογένεια
Συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης	Θερμοκρασία, χρόνος, πίεση, ατμόσφαιρα, ρυθμός έψησης.

2.5.7.1 Χαρακτηριστικά πρώτης ύλης

Τα βασικά χαρακτηριστικά των αρχικών πρώτων υλών που ελέγχουν τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων είναι το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους κόκκων, η διάταξη των κόκκων και η καθαρότητα τους.

Όπως είναι γνωστό από την θεωρία [13, 23], η κινητήρια δύναμη για την πυροσυσσωμάτωση μιας κόνεως είναι η ταπείνωση της ελεύθερης ενθαλπίας λόγω της μείωσης της συνολικής επιφάνειας των σωματιδίων. Η ενέργεια της επιφάνειας ανά μονάδα όγκου είναι αντιστρόφως ανάλογη προς τη διάμετρο των σωματιδίων. Κατά συνέπεια μικρό μέγεθος κόκκου οδηγεί σε μεγαλύτερη ενέργεια και πυροσυσσωμάτωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, επιταχύνοντας τον ρυθμό περιορισμού των πόρων. Επομένως, η παρουσία λεπτόκοκκων κόνεων οδηγεί σε λεπτόκοκκαι υλικά με υψηλή πυκνότητα και μικρότερο πορώδες. Αν λοιπόν επιζητείται αύξηση του πορώδους σε μια εφαρμογή, τότε συνιστάται η πυροσυσσωμάτωση χονδρόκοκκων κόνεων [18, 24, 25]. Η παραπάνω παραδοχή αποτελεί ένα γενικό κανόνα ωστόσο όμως στην πράξη η επίδραση του μεγέθους των αρχικών κόνεων συνδέεται στενά και με την κοκκομετρική κατανομή τους. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [16, 18, 24], ότι μια στενή κατανομή κόκκων προσδίδει μεγαλύτερη ομοιογένεια περιορίζοντας με αυτό τον τρόπο την μεγέθυνση τυχόν ατελειών που μπορεί να βρίσκονται στη δομή των προς έψηση υλικών.

Η πυροσυσσωμάτωση χονδρόκοκκων κόνεων συμβάλει στη δημιουργία δομών με υψηλό πορώδες. Δεδομένου ότι η ομοιομορφία της κατανομής αποτελεί ζητούμενο για τη σχεδίαση άριστων υλικών, η επιλογή στενής κατανομής αποτελούμενης από χονδρόκοκκα σωματίδια οδηγεί επίσης σε προϊόντα με υψηλό πορώδες. Όσον αφορά τη πυροσυσσωμάτωση λεπτόκοκκων κόνεων με στενή κατανομή, οδηγεί στη δημιουργία πυκνών δομών με σημαντικές μηχανικές ιδιότητες [13, 27, 29].

Τα μοντέλα που περιγράφουν τη θεωρία της πυροσυσσωμάτωσης και συγκεκριμένα την επίδραση των αρχικών προϊόντων αναφέρονται κυρίως σε ιδανικά συστήματα, αποτελούμενα από σωματίδια του ιδίου μεγέθους και ομοιόμορφης κατανομής. Στη πράξη όμως ένα μίγμα κόνεων δεν παρουσιάζει πάντα ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους σωματιδίων και έτσι η δομική διασύνδεση των κόκκων είναι αποτέλεσμα διαφορετικού ρυθμού πυροσσυσωμάτωσης ελεγχόμενου από τα διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων που αντιπροσωπεύουν το μίγμα. Ο Herrings [23] μελέτησε το χρόνο που απαιτείται για την πυροσσυσωμάτωση δύο διαφορετικών κόκκων με ακτίνες a_1 και a_2 όπου $a_2 = \lambda \cdot a_1$ και παρατήρησε ότι αν t_1 και t_2 είναι οι χρόνοι πυροσσυσωμάτωσης τότε ο χρόνος που απαιτείται για το μεγαλύτερο σωματίδιο είναι:

$$t_2 = t_1 \cdot \lambda^a \,, \tag{2.4}$$

όπου α είναι ένας φυσικός αριθμός η τιμή του οποίου εξαρτάται από το μηχανισμό που κυριαρχεί κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης.

Βασιζόμενοι στον παραπάνω νόμο πολλοί ερευνητές μελέτησαν τη συμπεριφορά και τις ιδιότητες που υποδείκνυαν μίγματα κόνεων που παρουσίαζαν ανομοιόμορφη κατανομή και κυρίων δίκορφη κατανομή μεγέθους κόκκων.

Οι O'Hara et.al [21], εξετάζοντας τη συμπεριφορά μίγματος κόνεων αλουμίνας αποτελούμενο από χονδρόκοκκα σωματίδια (μέσου μεγέθους κόκκων 16, 33 και 65 μm) και υψηλό ποσοστό της τάξης του 80% λεπτόκοκκων σωματιδίων μέσου μεγέθους κόκκων 3-6 μm που είχε πυροσυσσωματωθεί στους 1500 °C, παρατήρησαν ότι προκύπτουν κεραμικά με υψηλή πυκνότητα και ελάχιστο πορώδες. Η ερμηνεία που δόθηκε για τα αποτελέσματα, είναι η ανάπτυξη τάσεων μικρής κλίμακας που αναπτύσσονται λόγω της διαφορετικής συρρίκνωσης κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης που συμβάλλουν στην αύξηση της πυκνότητας [30].

Η παραπάνω παρατήρηση επιβεβαιώνεται από τον Coble [22], ο οποίος πιστοποιεί ότι οι τάσεις αυτές δε συμβάλλουν πάντα στην αύξηση της πυκνότητας, αλλά ο μηχανισμός δράσης εξαρτάται από την αναλογία χονδρόκοκκων/λεπτόκοκκων σωματιδίων στο αρχικό μίγμα. Αναλυτικότερη περιγραφή της συμπεριφοράς που παρουσιάζουν διαφορετικά μίγματα αλουμίνας που παρουσιάζουν δίκορφη κατανομή μεγέθους κόκκων πραγματοποιήθηκε από τους Smith et.al και Kwon et.al, [30, 31]. το μίγμα αποτελούμενο από χονδρόκοκκη κόνη μέσου μεγέθους 4 μm και λεπτόκοκκη με μέσο μέγεθος 0,5 μm μετά τη μορφοποίηση του με συμπίεση πυροσυσσωματώθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 1500 °C, 1550 °C και 1600 °C. Για την μελέτη χρησιμοποιήθηκαν 4 διαφορετικά ποσοστά λεπτόκοκκων κόνεων με (0-100%). Σύμφωνα με το αποτέλεσμα της συγκεκριμένης μελέτης, υπάργει ένα κρίσιμο ποσοστό των λεπτόκοκκων κόνεων (30% στη συγκεκριμένη περίπτωση) που οριοθετεί τη συμπεριφορά του μίγματος. Έτσι, όταν το ποσοστό των λεπτόκοκκων κόνεων κυμαίνεται από 0-30% τα λεπτά σωματίδια καταλάμβαναν τα κενά μεταξύ των χονδρών σωματιδίων κατά την πυροσυσσωμάτωση. Οι λεπτές κόνεις λόγω υψηλής ενέργειας πυροσυσσωματώνονται γρήγορα ενώ οι χονδρότερες καθυστερούν. Όσον αφορά στα αποτελέσματα της μικροδομής παρατηρήθηκε ελάγιστη μεταβολή στο μέγεθος των κόκκων και ύπαρξη πορώδους. Στη δεύτερη περιοχή μελέτης όπου το ποσοστό των λεπτόκοκκων σωματιδίων κυμαίνεται από 30-100%, τα γονδρόκοκκα σωματίδια φαίνεται να είναι διασπαρμένα σε μια μήτρα αποτελούμενη από τα λεπτόκκοκα υλικά. Κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, τα λεπτόκοκκα σωματίδια πυροσυσσωματώνονται γρήγορα και το προϊόν αποκτά πολύ υψηλή πυκνότητα. Η παρατήρηση της μικροδομής έδειξε ότι το κεραμικό που δημιουργείται δε παρουσιάζει πορώδες αλλά μεγάλο μέγεθος πόρων, εξαιτίας του γρήγορου ρυθμού αύξησης της πυκνότητας και της μεγάλης ακτίνας καμπυλότητας που διαθέτει.

Η μελέτη αυτή θεωρήθηκε ιδιαίτερα σημαντική και παρόλο που δεν γίνεται ανάλυση των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων έδωσε το έναυσμα στην μελέτη χρήσης μιγμάτων που παρουσιάζουν δίκορφη κατανομή μεγέθους στο τομέα παραγωγής κεραμικών με υψηλή πυκνότητα και ενισχυμένες ιδιότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι σύγχρονες μελέτες δε χρησιμοποιούν πλέον αρχικές πρώτες ύλες της τάξης της μικροκλίμακας αλλά εισάγουν νανοσωματίδια ως πηγή του λεπτόκοκκου υλικού [32].

Γίνεται κατανοητό από τα παραπάνω, ότι η κατανομή μεγέθους κόκκων της αρχικής πρώτης ύλης αποτελεί παράγοντα αποφασιστικής σημασίας για τον έλεγχο της δομής και των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων. Για τον τομέα παρασκευής πορωδών κεραμικών ένας απλός κανόνας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί βάσει των αποτελεσμάτων των ερευνητών αλλά και της θεωρίας της πυροσυσσωμάτωσης, είναι ότι απαιτείται στενή κατανομή αποτελούμενη κυρίως από χονδρόκοκκα σωματίδια, είτε δίκορφη κατανομή αποτελούμενη επίσης από μεγάλο ποσοστό χονδρόκοκκων σωματιδίων.

Καθαρότητα: Η χημική σύσταση των αρχικών πρώτων υλών και η καθαρότητα τους, δηλαδή η χημική ομοιογένεια που παρουσιάζουν συνδέεται κυρίως με τις φυσικοχημικές διεργασίες που μπορεί να λάβουν χώρα κατά την έψηση όπως μετασχηματισμοί φάσεων, χημικές αντιδράσεις. Τα φαινόμενα αυτά οδηγούν είτε στη δημιουργία νέων φάσεων, είτε σε απώλειες στην σταθερότητα της δομής λόγω της ενέργειας που τυχόν εκλύεται. Γενικά για την επίτευξη μιας ομοιόμορφης δομής απαιτούνται πρώτες ύλες γνωστής σύστασης και καθαρότητας. Μια μέθοδος που συναντάται τα τελευταία χρόνια για τη δημιουργία υψηλής καθαρότητας κόνεων είναι η σύνθεσή τους σε μοριακό επίπεδο με τη μέθοδο της διάλυσης - ζελατινοποίησης.

Πυκνότητα: Η πυκνότητα της κεραμικής μάζας σχετίζεται κυρίως με τη μέθοδο μορφοποίησης που επιλέγεται. Όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα συνήθως οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία πορωδών υλικών είναι η υδροπλαστική μορφοποίηση και η υγρή χύτευση. Οι τεχνικές αυτές οδηγούν σε αντικείμενα με μικρότερη πυκνότητα ωμού άρα και μικρότερη πυκνότητα μετά την έψηση. Σε αντίθεση οι τεχνικές μορφοποίησης με συμπιέση κόνεως (μονοαξονική, ισοστατική, θερμή) χρησιμοποιούνται κυρίως όταν είναι επιθυμητές ψηλές πυκνότητες χωρίς σημαντική ανάπτυξη κόκκων.

2.5.7.2 Θερμοκρασία και χρόνος πυροσυσσωμάτωσης

Ένας γενικός κανόνας για τη θερμοκρασία έψησης είναι ότι όσο αυξάνεται, η δομή γίνεται πυκνότερη καθώς οι πόροι συρρικνώνονται άρα και το πορώδες μειώνεται. Η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας έψησης είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς η έψηση μιας κεραμικής μάζας σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από της πυροσυσσωμάτωσης απαιτεί μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης ενώ η έψηση σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την πυροσσυσωμάτωση απαιτεί μικρούς χρόνους παραμονής. Συνήθως, σε μια ολοκληρωμένη μελέτη παρασκευής υλικών πριν το στάδιο της έψησης προηγούνται τεχνικές που καταγράφουν τις οποιεσδήποτε μεταβολές συμβαίνουν κατά τα στάδια της έψησης καθώς και τη θερμοκρασία που ξεκινάει η πυροσυσσωμάτωση.

Όσον αφορά το χρόνο πυροσυσσωμάτωσης, φαίνεται ότι μεγαλύτεροι χρόνοι πυροσυσσωμάτωσης συντελούν στην αύξηση της πυκνότητας της τελικής δομής άρα σε μείωση του πορώδους [1, 16].

Δεδομένου ότι στη παρούσα διατριβή αντικειμενικός σκοπός της πυροσυσσωμάτωσης αποτελεί η επίτευξη πορώδους δομής, ο σχεδιασμός και η επιλογή των πρώτων υλών, της μεθόδου μορφοποίησης και των συνθηκών παρασκευής απαιτεί το κατάλληλο συνδυασμό πειραματικών συνθηκών για την δημιουργία κεραμικών με ελεγχόμενες ιδιότητες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι διαχωρισμοί υγρών και αερίων μιγμάτων μέσω της διαδικασίας της διήθησης γνώρισαν μεγάλη ανάπτυξη τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της επιτυχούς εφαρμογής τους σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες. Βάσει του ορισμού κατά IUPAC διακρίνονται τέσσερις διαφορετικές τεχνικές διήθησης ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων (που διαχωρίζονται): α) Απλή διήθηση (μέγεθος σωματιδίων 1-1000 μm), β) μικροδιήθηση (10^{-1} - $10 \ \mu m$), γ) υπερδιήθηση (10^{-3} - $10^{-1} \ \mu m$), δ) αντίστροφη όσμωση (10^{-4} - $10^{-2} \ \mu m$)[11]. Ανάμεσα στις τεχνικές αυτές είναι εντυπωσιακή η εκτεταμένη χρήση των διεργασιών της μικροδιήθησης και της υπερδιήθησης μέσω μεμβρανών σε εφαρμογές με μεγάλη εμπορική σημασία. Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 3.1 και 3.2) παρουσιάζονται σημαντικές κατηγορίες μεμβρανών και οι κυριότερες ειδικές τους χρήσεις.

ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΧΡΗΣΕΙΣ			
Ιατρική	Αποστείρωση ενέσιμων διαλυμάτων, ορού, βιταμινών, φαρμάκων, πλάσματος, πρωτεϊνών			
Περιβάλλον	Επεξεργασία αποβλήτων, απομάκρυνση ραδιοϊσοτόπων, τοξικών ουσιών, ανάκτηση πολύτιμων συστατικών			
Ηλεκτρονική	Καθορισμός νερού, οξέων, οργανικών ρυπαντών			
Τρόφιμα, Ποτά	Απομάκρυνση μικροοργανισμών από κρασί, μπύρα, χυμούς φρούτων, διαύγαση οίνου, μπύρας, επεξεργασία υγρών αποβλήτων τυροκομείου			

Πίνακας 3.1 Εφαρμογές μικροδιήθησης

Οι εφαρμογές της υπερδιήθησης περιλαμβάνουν τις βασικές χρήσεις του πίνακα 3.1 και επιπλέον αναφέρονται παραδείγματα χρήσεων στη βιομηχανία του πετρελαίου και στο κλάδο της μεταλλουργίας.

Πίνακας 3.2 Εφαρμογές υπερδιήθησης [33-35]

КАТНГОРІА	ΧΡΗΣΕΙΣ		
Ιατρική	Απομάκρυνση ιών, συγκέντρωση ενζύμων, καθαρισμός αίματος, ιών, βακτηρίων		
Περιβάλλον	Επεξεργασία αστικών λυμάτων, ανάκτηση συστατικών ουσιών μεγέθους 10 ⁻³ -10 ⁻¹ μm από βιομηχανικά απόβλητα		
Βιομηχανία	Καταλυτική αφυδρογόνωση, διαχωρισμός κλασμάτων,		
Πετρελαίου	αεριοποίηση άνθρακα		
Μεταλλουργία	Ανάκτηση ουσιών από τήγματα μετάλλων, απομάκρυνση οξειδίων από υπερκράματα		
Τρόφιμα, Ποτά	Ανάκτηση πρωτεϊνών, απομάκρυνση χρωστικών ταινιών, ομογενοποίηση γάλακτος, διαύγαση ποτών		
Διαχωρισμός αερίων	Διαχωρισμός H ₂ , CO ₂ , H ₂ S, ανάκτηση μεθανίου, εμπλουτισμός αζώτου		

3.2 ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

Η πλειοψηφία των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται στις παραπάνω εφαρμογές είναι πολυμερικές. Οι μεμβράνες αυτές προσφέρουν σημαντική ελαστικότητα και ανταποκρίνονται σε μια ευρεία περιοχή απαιτήσεων. Σε αντιστάθμισμα της αποδοτικότητας, η παρουσία μη υδατικών οργανικών διαλυτών, οι συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και η ξηρή ατμόσφαιρα οδηγεί σε αποσύνθεση του υλικού και πλήρη απώλεια σταθερότητας [36, 37]. Για το σκοπό αυτό αναζητούνται νέα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες για την παρασκευή μεμβρανών. Οι ανόργανες κεραμικές μεμβράνες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία στον χώρο της μικροδιήθησης και της υπερδιήθησης με αλματώδη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια. Οι κεραμικές μεμβράνες, που είναι εμπορικά διαθέσιμες στους τομείς της βιομηχανίας τροφίμων, ποτών και της βιοτεχνολογίας αντικαθιστούν περίπου το 12% των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται γι'αυτές τις εφαρμογές. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα αλλά και τα μειονεκτήματα καθώς και οι βασικότερες εφαρμογές των κεραμικών μεμβρανών

Πίνακας 3.3. Πλεονεκτήματα / Μειονεκτήματα κεραμικών μεμβρανών

Πλεονεκτήματα	Θερμική σταθερότητα	
	Αντίσταση σε οργανικούς διαλύτες	
	Χημική αντοχή σε όξινα, βασικά pH	
	Μηχανική αντοχή	
	Υψηλός χρόνος ζωής	

Μειονεκτήματα	Δυσκολία κατασκευής
	Κόστος
Εφαρμογές	Διαχωρισμός σε υψηλές θερμοκρασίες, διεργασίες αποστείρωσης.
	Διαχωρισμός μη υδατικών συστημάτων, διαχωρισμός κλασμάτων υδρογονανθράκων.
	Χημικοί καθαρισμοί, εφαρμογές στη βιομηχανία ενδυμάτων.
	Διαχωρισμός αερίων, κατάλυση.

Οι κεραμικές μεμβράνες αποτελούνται συνήθως από δύο ή περισσότερα στρώματα. Μια μακροπορώδης στοιβάδα αποτελεί το υπόστρωμα, ενώ πάνω σε αυτή επικάθονται ένα ή περισσότερα στρώματα μικρότερου μεγέθους. Σύμφωνα με τον IUPAC οι πορώδεις κεραμικές μεμβράνες ταξινομούνται σε 3 βασικές κατηγορίες. Στον πίνακα 3.4 καταγράφεται το μέγεθος των πόρων και οι μηχανισμοί μεταφοράς που κυριαρχούν για κάθε τύπο μεμβράνης.

Πίνακας 3.4.Κατηγορίες πορωδών κεραμικών μεμβρανών[38]

ΕΙΔΟΣ	Μέγεθος πόρων (nm)	Μηχανισμός
Μακροπορώδη	>50	Σούρωμα (sieving)
Μεσοπορώδη	2-50	Σούρωμα (Knusden)
Μικροπορώδη	<2	Διάχυση-Διάλυση

Η ταξινόμηση των κεραμικών μεμβρανών γίνεται επίσης με διάφορα άλλα κριτήρια. Στη περίπτωση που γίνεται με βάση τη δομή τους διακρίνονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες. Οι συμμετρικές μεμβράνες χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφη δομή και κατανομή μεγέθους πόρων σε όλη την έκταση της μεμβράνης ενώ οι ασύμμετρες αποτελούνται από διαδοχικά στρώματα διαφορετικής κατανομής μεγέθους πόρων. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται η τυπική δομή μιας ασύμμετρης πορώδους κεραμικής μεμβράνης.



Σχήμα 3.1 Τυπική δομή πορώδους κεραμικής μεμβράνης[39]

Το πορώδες υπόστρωμα παρέχει την απαραίτητη μηχανική αντοχή στο σύστημα με πάχος μερικών mm και μέγεθος πόρων μεγαλυτέρου του ενός μm. Όταν δεν περιέχονται ανώτερα στρώματα, το υπόστρωμα μπορεί να λειτουργήσει σαν φίλτρο μικροδιήθησης. Γενικά τα υποστρώματα μπορεί να είναι κοίλοι σωλήνες, επίπεδες επιφάνειες ή κυψελοειδείς δομές. Οι συνηθέστεροι μέθοδοι παρασκευής τους είναι η εξώθηση και η υγρή χύτευση. Όσον αφορά στο επίστρωμα, χαρακτηρίζεται από μικρότερο πάχος και μικρότερο μέγεθος πόρων, ενώ ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο παίζει ο βαθμός πρόσφυσής του και η ποιότητα της επικάλυψης. Η επικάλυψη πραγματοποιείται κυρίως με τεχνικές υγρής χύτευσης και εμβάπτισης (dip-coating). Στον πίνακα 3.5 συνοψίζονται οι διεργασίες παρασκευής, τα συχνότερα υλικά που πραγματοποιούνται για τη παρασκευή τους, καθώς και το μέγεθος πόρων των πορωδών κεραμικών μεμβρανών.

ΑΝΑΦΟΡΑ	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	ΥΛΙΚΑ	ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ
			ΠΟΡΩΝ
[38, 40-42]	Εξώθηση	α -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂	100 <i>nm</i>
[37, 43]	Sol-gel	SiO_2 , γ -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ ,	1~50 nm
		TiO ₂ , FeO ₃	
[44, 45]	Χημική απόθεση	SiO ₂	<1 <i>nm</i>
	ατμών CVD		
[38, 46]	Πυρόλυση	C, SiC, Si ₃ N ₄	<1 <i>nm</i>
[47, 48]	Υδροθερμική	Silicate, NaA,NaY	<1 <i>nm</i>
	σύνθεση		
[36]	Ανοδική οξείδωση	Al ₂ O ₃ (άμορφη)	~10 <i>nm</i>
[49, 50]	Έκπλυση	SiO ₂	4 <i>nm</i>

Πίνακας 3.5. Χαρακτηριστικά παρασκευής και ιδιότητες των κεραμικών μεμβρανών

3.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΑΠΟΔΟΣΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Σκοπός του δεύτερου μέρους της παρούσης διατριβής είναι η ανάπτυξη κεραμικών μεμβρανών αλουμίνας για εφαρμογές κυρίως στο χώρο της μικροδιήθησης και της υπερδιήθησης. Βασικό κομμάτι της διατριβής στοχεύει στη βελτιστοποίηση παρασκευής των μεμβρανών και συγκεκριμένα εστιάζει στη διερεύνηση των παραμέτρων που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά τους. Βάσει των αποτελεσμάτων του πρώτου μέρους τα πορώδη κεραμικά που παρουσιάζουν τις καλύτερες δυνατές ιδιότητες αποτελούν υποψήφια μακροπορώδη υποστρώματα για την εναπόθεση της μεμβράνης.

3.2.1 Ιδιότητες υποστρώματος

Στις περισσότερες μελέτες που αφορούν στις κεραμικές μεμβράνες έμφαση δίνεται στο κομμάτι του διαχωρισμού και συγκεκριμένα στις παραμέτρους που επηρεάζουν τον βαθμό της απόδοσης των μεμβρανών. Οι σημαντικότερες είναι η ροή, η συγκράτηση της διαλυμένης ουσίας, το μοριακό βάρος και το σχήμα της, η διαπερατότητα και οι ηλεκτρικές και χημικές της ιδιότητες [11, 37, 38, 51]. Εξίσου σημαντικές ωστόσο είναι και οι παράμετροι που σχετίζονται με τη μορφολογία του υποστρώματος και της μεμβράνης. Αυτές είναι το πορώδες, το μέγεθος και η κατανομή μεγέθους των πόρων, η ειδική επιφάνεια, το πάχος της μεμβράνης, το δαιδαλώδες, η τραχύτητα της επιφάνειας [51-55]. Η αποτελεσματικότητα της μεμβράνης εξαρτάται λοιπόν από τον έλεγχο των παραπάνω παραμέτρων και τη συσχέτισή τους με τις τελικές ιδιότητες της μεμβράνης.

Ειδικότερα, όσον αφορά τον έλεγχο του πορώδους και της κατανομής μεγέθους πόρων τόσο του υποστρώματος όσο και του επιστρώματος όπως έχει εκτεταμένως αναλυθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο, μπορεί να γίνει με την επιλογή της κατάλληλης κοκκομετρίας της αρχικής κόνεως, τη ρύθμιση του θερμικού κύκλου έψησης, τον έλεγχο των παραμέτρων που επηρεάζουν την πυροσυσσωμάτωση, τη προσθήκη κατάλληλων οργανικών που δημιουργούν πορώδες κατά την καύση τους.

Οι Wong et al. [56], μελέτησαν την επίδραση της πορώδους δομής, της κατανομής μεγέθους πόρων και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στην διαπερατότητα και τη ροή κεραμικών μεμβρανών. Οι κεραμικές μεμβράνες παρασκευάζονται από την εμβάπτιση διαλύματος θεικού τιτανίου σε εμπορικό υπόστρωμα α-Al₂O₃. Γενικά με την αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης μειώνεται τόσο το πορώδες όσο και το μέγεθος των πόρων. Η ροή του καθαρού νερού αυξάνεται με την αύξηση του πορώδους και του μέσου μεγέθους πόρων. Η ροή δοκιμάστηκε ακολουθεί την ίδια τάση και επηρεάζεται από τη διάμετρο των πόρων, το πορώδες και τη θερμοκρασία έψησης.

Οι Krieg et al. [57] διερεύνησαν την επίδραση του μεγέθους πόρων και της θερμοκρασίας έψησης, στη διαπερατότητα των διαφορετικών υποστρωμάτων. Τα υποστρώματα παρασκευάζονται με τη χρήση κόνεων γ-Al₂O₃ μεγέθους 0.2, 0.3 και 0.6 μm αντίστοιχα. Η συσχέτιση των μορφολογικών παραμέτρων και των παραμέτρων απόδοσης της μεμβράνης γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση Hagen-Poiseuille.

$$J = \frac{\varepsilon r^2 \Delta P}{\tau 8 n \, \Delta x},$$

όπου, J ροή (m/s), r ακτίνα πόρου (m), ε: πορώδες, ΔP διαφορά πίεσης (Pa), Δx : πάχος μεμβράνης (m) τ: δαιδαλώδες, η: ιξώδες του νερού ($Pa \cdot s$).

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προκύπτουν φαίνεται να συμφωνούν με την θεώρηση αυτή καθώς προκύπτει ότι η ροή και η διαπερατότητα αυξάνονται ανάλογα με το πορώδες και το μέγεθος των πόρων. Στην πράξη η μονάδα μέτρησης της ροής (flux) είναι $\frac{1}{m^2h}$, άρα μετατρέπουμε τις μονάδες από $\frac{m}{s}$ σε $\frac{1}{m^2h}$. (Ενδεικτικά η ροή φτάνει στα 65 $lh^{-1}m^{-2}$ όταν το μέγεθος πόρων είναι 0.61 μm και το πορώδες 36% ενώ η διαπερατότητα υπολογίζεται 41 $lh^{-1}bar^{-1}$).

Σε αντίστοιχη μελέτη οι Isobe *et.al.* [58] παρασκεύασαν υποστρώματα από αλουμίνα (μέσο μέγεθος 200 μm) με κυλινδρική μορφή διευθετημένων πόρων με προσθήκη σχηματιστή πόρων (PMMA) και ερεύνησαν την επίδραση του πορώδους και του μεγέθους πόρων στην διαπερατότητα αερίου N₂. Γενικά προκύπτει ότι η αύξηση του ποσοστού του σχηματιστή πόρων ευνοεί το πορώδες καθώς με την προσθήκη 40% PMMA το πορώδες φτάνει 40% έναντι 5% χωρίς αυτό. Όσον αφορά στο μέγεθος πόρων και τη διαπερατότητα και σε αυτή τη περίπτωση όσο αυξάνεται το μέγεθος πόρων αυξάνεται και η διαπερατότητα.

Για τη μελέτη της επίδρασης των χαρακτηριστικών των υποστρωμάτων στη ροή οι Avci *et al* [59], χρησιμοποίησαν κόνεις αλουμίνας διαφορετικού αρχικού μεγέθους σωματιδίων και η έψηση τους πραγματοποιήθηκε στους 1200 και 1400°C.

Η καθαρή ροή υπολογίζεται για τα υποστρώματα και προκύπτει ότι η ροή αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των πόρων. Επίσης, διαφαίνεται ότι το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει και το μέγεθος πόρων του υποστρώματος. Η τάση είναι ότι όσο πιο μικρό είναι το αρχικό μέγεθος τόσο μικρότερος είναι και ο πόρος. Η επισήμανση αυτή βοηθάει στον έλεγχο του μεγέθους πόρων του υποστρώματος και συνεπακόλουθα των χαρακτηριστικών της μεμβράνης.

Μια άλλη προσέγγιση για την βελτίωση του πορώδους του υποστρώματος αποτελεί η προσθήκη αλουμινίου σε ποσοστά 14-40% κ.β. Τα δείγματα μορφοποιούνται με συμπίεση και γίνεται έψηση τους από 1250-1450 °C. Η αύξηση του ποσοστού αλουμινίου αυξάνει το πορώδες αλλά αντίστοιχη αύξηση παρατηρείται και στη διαπερατότητα.[60]

Τα τελευταία χρόνια μελετάται και η χρήση νέων τεχνικών κατασκευής των κεραμικών μεμβρανών όπως η φυγοκέντρηση. Η τεχνική αυτή φαίνεται ότι προσφέρει ομοιογένεια στη δομή του υποστρώματος ωστόσο όμως είναι σημαντικά υψηλότερο το κόστος παρασκευής έναντι της εξώθησης. Έτσι, οι Kim *et al.* [61],. χρησιμοποιώντας τη τεχνική φυγοκέντρησης παρασκεύασαν μεμβράνες αλουμίνας με διαφορετικά αρχικά μεγέθη σωματιδίων. Παρατηρήθηκε λοιπόν, ότι το τελικό μέγεθος πόρων είναι σε αναλογία με το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων. Το πορώδες δε φαίνεται να επηρεάζει τη ροή καθαρού νερού, ενώ αντιθέτως τόσο η ροή όσο και η διαπερατότητα συσχετίζονται με το μέγεθος των πόρων. Μια εξίσου σημαντική διαπίστωση της μελέτης είναι και η επίδραση της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων στη τελική κατανομή μεγέθους πόρων. Έτσι, ευρεία αρχική κατανομή μεγέθους σωματιδίων αυξάνει τη πυκνότητα δεσίματος και οδηγεί σε μικρότερο μέγεθος πόρων, άρα μειώνεται η ροή και η διαπερατότητα. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα κυριότερα πειραματικά αποτελέσματα των αναφορών που προαναφέρθηκαν και συσχετίζουν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων μεμβρανών αλουμίνας, με τη ροή και τη διαπερατότητα.

Αναφορά	Μεμβράνη /	Θερμοκρασία	Πορώδες	Μέγεθος	Ροή (<i>J</i> _w)	Διαπερατότητα
	Υπόστρωμα	(°C)		πόρων		
[56]	α -Al ₂ O ₃ /	1350	39	2.276-07	95	
	θειικό τιτάνιο	1400	37	6.31-08	67	
	συμπιεση	1450	36	5.92-08	98	
[57]	α -Al ₂ O ₃ 0.2	1350	26		65	22
	μm	1400	21			Θραύ σ η
	0.3 μm	1450	11			Θραύση
	0.6 µm					
	Εξώθηση					
[58]	α -Al ₂ O ₃ 200	1500	0%-5%	2.4 μm		4 10 ⁻¹⁴
	μm		10%-15%	3.5 µm		9.7 10 ⁻⁴
	οργανικός		20%-25%	4.3 μm		2 10 ⁻¹³
	σχημ. πορων 5-15-25-40		30%-40%	5.5 µm		4 10 ⁻¹³
	εξώθηση					
[59]	α -Al ₂ O ₃ 8.4	1200	50%	0.2 μm	1 (<i>cm/hr</i>)	
	μm		48%	0.15 μm	1.9	
	5.6 µm		32%	0.09 µm	(cm/hr)	
	0.3 μm				1.4	
					(cm/hr)	
[60]	α -Al ₂ O ₃ 1.6	1350	35%	0.5 μm		
	μm	1400	35%	0.7 µm		
	αλουμίνιο	1450	30%	0.8 µm		
	(15-45%) к.р					
	συμπιεση					
[61]	α -Al ₂ O ₃ 0.5	$1050 (0.5 \ \mu m)$	32%	0.09 µm	30 (lhm)	
	μm	1125 (0.5 μm)	26%	0.09 µm	25	
	0.8 μm	1200 (0.5 μm)	24%	0.09 µm	20	
	Ψυγοκέντριση	1200 (0.8 µm)	24%	0.13 μm	35	
[62]	α-Al ₂ O ₃ 0.9-	1500	40-55%	0,1µm	110-	60-90
	1,1 μm				130(LMH)	
	α -Al ₂ O ₃ 0.1					
	μm					

Πίνακας 3.6.Αποτελέσματα των βιβλιογραφικών αναφορών που συσχετίζουν τα χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων των μεμβρανών με τη ροή και τη διαπερατότητα

Τα δεδομένα που αναγράφονται στο πίνακα προκύπτουν από πειραματικές μετρήσεις. Στη πρόσφατα βιβλιογραφία ωστόσο συχνά συναντάται η εισαγωγή μαθηματικών μοντέλων για την περιγραφή της λειτουργίας των μεμβρανών στην περιοχή της υπερδιήθησης. Τα μοντέλα βασίζονται σε συγκεκριμένες υποθέσεις και καταλήγουν σε κατάλληλες μαθηματικές σχέσεις που περιέχουν τις παραμέτρους που πρέπει να προσδιοριστούν. Στο σχήμα περιγράφονται τα βασικότερα φυσικά μοντέλα για μεμβράνες υπερδιήθησης [63]. Έτσι σε περίπτωση που υιοθετηθεί το φυσικό μοντέλο των ομοιόμορφων κυλίνδρων χρησιμοποιείται ο νόμος των Hagen – Poisseuille.

$$J_{w} = \frac{n\Delta P}{128\eta B} \cdot \pi d_{p}^{4}.$$

Όπου B: το πάχος του ενεργού στρώματος της μεμβράνης, n: ο αιρθμός πόρων ανα μονάδα της επφάνειας, η: το ιξώδες

Τέλος πρέπει να αναφερθεί και η επίδραση των μηχανικών ιδιοτήτων και της χημικής τους σταθερότητας στην απόδοση των μεμβρανών. Οι κεραμικές μεμβράνες χαρακτηρίζονται από υψηλές μηχανικές αντοχές συγκρινόμενα με τις μεμβράνες πολυμερών, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα χρήσης τους σε υψηλές πιέσεις.

Γενικά για την επίτευξη υψηλών μηχανικών αντοχών κυρίαρχο ρόλο παίζουν η επιλογή της πρώτης ύλης και οι συνθήκες παρασκευής τους. Η χημική σταθερότητα των κεραμικών μεμβρανών συμβάλλει στην επιτυχή εφαρμογή τους σε όλο το εύρος του pH. Σε πολλές περιπτώσεις εφαρμογών που κυριαρχούν έντονα διαβρωτικές συνθήκες είναι δυνατόν να λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις που επηρεάζουν τόσο τη διαπερατότητα όσο και τον βαθμό απόδοσης της μεμβράνης. Η διαπερατότητα μειώνεται όταν σχηματίζονται ενώσεις ή ακαθαρσίες που κλείνουν τα κανάλια των πόρων. Αντίστοιχα ο βαθμός συγκράτησης λόγω της μεταβολής που υφίσταται στις διακλαδώσεις των πόρων, μεταβάλλεται. Η διάβρωση επηρεάζει επίσης τη σκληρότητα και την αντοχή του ανωτέρου στρώματος, καθώς λόγω των αντιδράσεων μπορεί να επέλθει κατάρρευση του υλικού της μεμβράνης (θραύση / σχισμός).

3.3 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΣΥΝΔΕΟΝΤΑΙ ΜΕ ΤΙΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ

Η επίδραση των παραμέτρων σύνθεσης της μεμβράνης αποτελεί αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνητικών ομάδων. Οι κυριότερες παράγοντες που καθορίζουν την επιτυχία κατασκευής του μικροπορώδους υποστρώματος είναι:

- 1. Κατάλληλη επιλογή της πρώτης ύλης
- 2. Ρεολογικά χαρακτηριστικά αιωρήματος κεραμικής σκόνης

3.3.1 Επιλογή πρώτης ύλης

Έχει ήδη αναφερθεί και στην προηγούμενη ενότητα το μέγεθος των πόρων και η κατανομή μεγέθους πόρων της μεμβράνης εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων

της αρχικής κόνεως. Έτσι για τη σύνθεση της μεμβράνης συνήθως απαιτείται η επιλογή περισσότερο ενεργής σκόνης σε σχέση με τα υλικά που χρησιμοποιούνται στο υπόστρωμα ,με μικρότερο πορώδες και μέγεθος πόρων. Γενικά το μέγεθος πόρων της μεμβράνης είναι συνήθως 0.1-0.6 φορές το μέγεθος των σωματιδίων της αρχικής σκόνης. Είναι δυνατόν το εύρος τιμών να μεγαλώσει όταν η κατανομή μεγέθους των αρχικών σωματιδίων είναι ευρεία και όταν σχηματίζονται συσσωματώματα. Όσον αφορά στο πορώδες, συνδέεται άμεσα με τον τρόπο διάταξης των κόκκων. Σε περιπτώσεις ευρείας κατανομής μεγέθους σωματιδίων ευνοείται η αύξηση της πυκνότητας διάταξης με αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους πόρων. Η χρήση λεπτότερων κόνεων μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία περισσότερο ομαλής κατανομής μεγέθους πόρων. Αυτό συμβαίνει επειδή τα λεπτά σωματίδια καλύπτουν τα κενά ανάμεσα στα μεγαλύτερα χωρίς να μεταβάλλεται ο συνολικός όγκος. Η πυκνότητα της δομής επηρεάζει επίσης τη διαδικασία της ξήρανσης και της έψησης. Λιγότερο πυκνή διάταξη κόκκων οδηγεί σε μεγάλες τιμές συρρίκνωσης στο στάδιο της ξήρανσης, με άμεση συνέπεια τη δημιουργία μικρορωγμών στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Ιδιαίτερα σημαντική είναι και η καθαρότητα της αρχικής κόνεως καθώς επηρεάζει τη δημιουργία του αιωρήματος τη πυροσυσσωμάτωση και τη χημική σταθερότητα των μεμβρανών. Η συγκέντρωση της παρουσίας σωματιδίων που μειώνουν τη καθαρότητα των αρχικών κόνεων στην επιφάνεια τους, συμβάλλει στην αποσταθεροποίηση του αιωρήματος εξαιτίας της αλλαγής του επιφανειακού φορτίου. Έτσι, ενώ το ισοηλετρικό φορτίο της καθαρής αλουμίνας είναι περίπου μεταξύ pH 8-9 η παρουσία π.χ προσμίζεων όπως η πυριτία μετατοπίζει το ισοηλεκτρικό σημείο σε χαμηλότερες τιμές pH [39]. Κατά τη διάρκεια της έψησης, η παρουσία τους οδηγεί στο σχηματισμό ενός ποσοστού υγρής φάσης. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η στερεή φάση διαλύεται συνεχώς στην υγρή με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η πυκνότητα της δομής, και να αυξάνεται το μέγεθος των κόκκων [13]. Σε πολλές περιπτώσεις, το ποσοστό της υγρής φάσης που δε διαλύεται είτε συγκεντρώνεται στα όρια των κόκκων και υφίσταται μαλάκυνση, είτε αντιδρά με τα σωματίδια της κόνεως σχηματίζοντας επιπλέον φάσεις. Έτσι, περίσσεια ΤiO2 στη σύσταση της κόνεως Al₂O₃ αντιδρά σχηματίζοντας τιτανικό αλουμίνιο, ενώ με Mg μπορεί να σχηματιστεί σπινέλιος.

Οι φάσεις αυτές επιβραδύνουν τη διαδικασία της πυκνοποίησης κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης και προκαλούν θερμικά σοκ με άμεση συνέπεια τη δημιουργία ρωγμών.

Η διαδικασία της σύνθεσης κόνεων με τη μέθοδο sol – gel φαίνεται ότι συντελεί στον έλεγχο τόσο του μεγέθους πόρων αλλά και της καθαρότητας της μεμβράνης. Η τεχνική της διάλυσης ζελατινοποίησης έχει μελετηθεί εκτενέστερα τα τελευταία χρόνια στο χώρο των μεμβρανών τόσο σε ερευνητικό επίπεδο όσο και στο χώρο της βιομηχανίας. Το βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει είναι η δυνατότητα ανάμιξης σε μοριακό επίπεδο με αποτέλεσμα το μέγεθος πόρων να εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων. Πέρα όμως από τον έλεγχο της μικροδομής σημαντικός είναι και ο ακριβής χημικός έλεγχος με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιείται ο αριθμός των προσμίζεων.

3.3.2 Χαρακτηριστικά αιωρήματος

Για τη δημιουργία της μεμβράνης με την τεχνική της εμβάπτισης απαιτείται η δημιουργία ενός σταθερού αιωρήματος. Τα βασικά χαρακτηριστικά του αιωρήματος που καθορίζουν τις ιδιότητες του είναι η περιεκτικότητα σε στερεά, το pH, και οι ρεολογικές ιδιότητες.

Το ιξώδες αποτελεί βασικό στοιχείο ελέγχου της σταθερότητας ενός αιωρήματος από το στάδιο της παρασκευής του. Βάσει των τιμών του είναι δυνατή η επιλογή της βέλτιστης συγκέντρωσης τόσο της αρχικής κόνεως όσο και του διασπορέα που θα χρησιμοποιηθεί. Η μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης αλλά και του χρόνου αποτελεί πρόσθετη παράμετρο χαρακτηρισμού των αιωρημάτων.

Η περιεκτικότητα σε στερεά επηρεάζει επίσης τη σταθερότητα του αιωρήματος. Έτσι ,μικρή συγκέντρωση στερεών οδηγεί στο σχηματισμό ιδιαίτερα αραιών αιωρημάτων τα οποία κατά το στάδιο της ξήρανσης εμφανίζουν μεγαλύτερες συρρικνώσεις άρα και ρωγμές στην τελική επιφάνεια. Παράλληλα, αν η συγκέντρωση του αιωρήματος είναι αρκετά υψηλή μπορεί να δημιουργηθούν συσσωματώματα τα οποία καταβυθίζονται με αποτέλεσμα την αποσταθεροποίηση του αιωρήματος. Γενικά επιδιώκεται η χρήση αιωρημάτων μεγάλης περιεκτικότητας σε στερεά με όσο το δυνατόν όμως μικρότερο ιξώδες [64-67].

Η ικανότητα του πολφού να διατηρεί τα σωματίδια εν αιωρήσει για το χρονικό διάστημα που πραγματοποιείται η διαδικασία, προϋποθέτει την επιλογή κατάλληλου διασπορέα και προσδιορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσής του, με τη βοήθεια μετρήσεων κυρίως του ιξώδους και του ζήτα δυναμικού.

Η προσθήκη χημικών στα υδατικά αιωρήματα των κεραμικών κόνεων κρίνεται απαραίτητη. Ουσιαστικά ο ρόλος τους είναι να τροποποιούν τις επιφανειακές ιδιότητες των κόκκων της κεραμικής κόνεως .έτσι ώστε οι απωστικές δυνάμεις που ασκούνται σε αυτή, να διατηρούνται μεγαλύτερες από τις ελκτικές και να αποτρέπεται η συσσωμάτωση. Μελέτες που πραγματοποιούνται στο τομέα της σταθεροποίησης των αιωρημάτων επικεντρώνονται στην επιλογή αλλά και το ποσοστό του διασπορέα. Έτσι, η υψηλή περιεκτικότητα του διασπορέα συμβάλλει στην ομαλή διασπορά των κόνεων και στη διατήρηση της σταθερότητας της μεμβράνης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας. Ωστόσο όμως είναι δυνατό να οδηγηθεί σε απότομη αύξηση του ιξώδους. Στη περίπτωση αυτή έχει παρατηρηθεί ότι η προσθήκη latex συστημάτων διασπορέων βελτιστοποιούν τη διαδικασία [64].

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι και οι συνθήκες εμβάπτισης επηρεάζουν τη ποιότητα της μεμβράνης. Έτσι ο χρόνος βύθισης φαίνεται να συνδέεται ανάλογα με

το πάχος τη μεμβράνης και σύμφωνα με το μοντέλο που αναπτύχθηκε από τους Haerle *et.al.* [68].

$$L = k \left(\frac{t\varepsilon}{a \left(\frac{1}{K_m} + \frac{a}{\Re K_s} \right)} \right)^{1/2},$$

όπου, L: το πάχος της μεμβράνης, K_s : διαπερατότητα υποστρώματος (m²), K_m : διαπερατότητα μεμβράνης (m²), ε: πορώδες υποστρώματος, t: χρόνος βύθισης, a, k σταθερές εξαρτώνται από τη πυκνότητα του φιλμ και την ακτίνα πόρων του υποστρώματος.

Οι Lin et al. [69] παρατήρησαν σε μελέτη τους ότι σε μικρούς χρόνους προκύπτουν μεμβράνες χωρίς τη δημιουργία ρωγμών σε αντίθεση με μεγαλύτερους χρόνους εμβάπτισης που συντελούν στη δημιουργία ρωγμών. Για την αποφυγή των ρωγμών προτείνουν τη διαδικασία επαναλαμβανόμενων εμβαπτίσεων με μικρούς χρόνους βύθισης.

Συνοψίζοντας, αξίζει να αναφερθεί ότι εξίσου σημαντική είναι και η επίδραση των χαρακτηριστικών των συστατικών που πρόκειται να διαχωρισθούν. Ιδιότητες όπως το σχήμα, το μέγεθος των σωματιδίων, οι χημικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες σε συνδυασμό με τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά επιφανείας μπορεί να οδηγήσουν στη μεγαλύτερη ή μικρότερη δέσμευση των προς διαχωρισμό σωματιδίων. Στα πλαίσια της διατριβής έμφαση δίνεται στη μελέτη των παραμέτρων της μεμβράνης για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της διήθησης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

4.1ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η δημιουργία πορωδών κεραμικών με τη ρύθμιση και τον έλεγχο βασικών παραμέτρων όπως, της κοκκομετρικής κατανομής και του είδους της αρχικής πρώτης ύλης, της προσθήκης οργανικών που δημιουργούν πορώδες κατά την καύση τους και με την σωστή επιλογή του θερμικού κύκλου έψησης και της μεθόδου μορφοποίησης αποτελεί το πρώτο στάδιο της παρούσας διατριβής.

Γενικά, ο συνδυασμός των παραπάνω παραμέτρων οδήγησε μεν στη δημιουργία δομών με υψηλό πορώδες όμως παρουσιάζεται το πρόβλημα ότι οι μηχανικές αντοχές είναι σε κάποια κεραμικά υποστρώματα χαμηλές ως αποτέλεσμα και σε αντιστάθμιση του υψηλού πορώδους. Επιπλέον, στόχος λοιπόν της διατριβής αποτελεί και η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων με διατήρηση του πορώδους. Πιο συγκεκριμένα αναζητείται μια τεχνική η οποία να οδηγεί στη δημιουργία πορωδών κεραμικών με ελεγχόμενο μέγεθος πόρων και ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες που μπορούν να ρυθμιστούν κατά βούληση.

4.2ΣΧΕΣΗ ΠΟΡΩΔΟΥΣ / ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Το πορώδες δημιουργεί ελάττωση τόσο της αντοχής σε κάμψη όσο και του μέτρου ελαστικότητας των υλικών. Οι μηχανισμοί που συμβάλλουν στην ταπείνωση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι ότι οι πόροι αποτελούν δέκτες τάσεων και παράλληλα μειώνουν την επιφάνεια διατομής στην οποία εφαρμόζεται το φορτίο. Η επίδραση του πορώδους στην αντοχή σε κάμψη για κεραμικά από οξείδιο του αργιλίου παρουσιάζεται στο σχήμα 4.1. Όπως παρατηρείται για ένα ποσοστό πορώδους της τάξης πχ 50% εμφανίζεται ελάττωση της αντοχής σε κάμψη κατά 75% περίπου από την τιμή που αντιστοιχεί για πυκνό υλικό. Μαθηματικά έχει αποδειχθεί ότι η σχέση που περιγράφει την εκθετική μείωση της αντοχής με το κατ όγκο κλάσμα του πορώδους είναι η εξής:

$$\sigma_{f_s} = \sigma_0 e^{-nP}, \qquad (4.1)$$

όπου, σ_0 και *n* πειραματικές σταθερές.



Σχήμα 4.1 Επίδραση του πορώδους στην αντοχή σε κάμψη κεραμικών αλουμίνας [16]

Τα τελευταία χρόνια η έρευνα που σχετίζεται με την ενίσχυση των ιδιοτήτων των κεραμικών υλικών εστιάζει στη χρήση υπέρλεπτων κόνεων σε μέγεθος νανοκλίμακας που παρασκευάζονται με τη μέθοδο της διάλυσης – ζελατινοποίησης (sol-gel).

Στις περισσότερες ερευνητικές εργασίες που αφορούν τη χρήση νανοκόνεων, στόχος είναι η αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος με την εξάλειψη του πορώδους και τη δημιουργία κεραμικών δομών με σημνατικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες που παρασκευάζονται στα μέτρα του εκάστοτε χρήστη. Σε ορισμένες μελέτες αναφέρεται ότι η χρήση νανοκόνεων με κόνεις μεγαλύτερης κοκκομετρικής κατανομής συμβάλει στη δημιουργία πυκνότερων και μεγαλύτερης αντοχής κεραμικών. Επιπλέον, η μελέτη των συνθηκών παρασκευής νανοσύνθετων φαίνεται ότι αποτελεί μια άλλη προσέγγιση για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των υλικών και τον έλεγχο της μικροδομής. Τέλος, οι μελέτες που αφορούν στο ρόλο των νανοκόνεων στη βελτίωση της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών εστιάζουν κυρίως στη δράση τους ως βοήθημα για τη μορφοποίηση και τη πυροσυσσωμάτωση.

Συνοψίζοντας στην ενότητα που ακολουθεί θα γίνει μια συνοπτική περιγραφή της μεθόδου διάλυσης – ζελατινοποίησης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διατριβή για τη σύνθεση νανοκόνεων και επιπρόσθετα θα αναφερθούν οι κυριότερες ερευνητικές μελέτες που αποτέλεσαν το σημαντικότερο εργαλείο για την οργάνωση των πειραματικών συνθηκών και την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

4.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΑΛΥΣΗΣ – ΖΕΛΑΤΙΝΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η μέθοδος διάλυσης ζελατινοποίησης αποτελεί μια πρωτοποριακή τεχνική για τη σύνθεση υλικών υψηλής καθαρότητας και ομοιογένειας σε μεγέθη νανοκλίμακας. Η 37

μέθοδος στηρίζεται στην υδρόλυση και τη συμπύκνωση – πολυμερισμό μίγματος αλκοξειδίων και διαφόρων υδατικών και αλκοολικών διαλυμάτων. Αποτέλεσμα των αντιδράσεων μπορεί να είναι είτε ένα διάλυμα (sol) είτε μια ζελατίνη / πήκτωμα (gel) το οποίο κατά την ξήρανση και την πυροσυσσωμάτωση μετατρέπεται στο τελικό προϊόν [12].

Οι αρχικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των νανοκόνεων μπορεί να είναι οργανικές ή ανόργανες και περιέχουν τα στοιχεία (μέταλλα ή αμέταλλα) της προς σύνθεση κεραμικής κόνεως. Οι οργανικές ενώσεις έχουν την μορφή M(OR)_m όπου M είναι το μέταλλο και R το αλκύλιο. Ονομάζονται μεταλλικά αλκοξείδια και χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη μέθοδο sol-gel.

Η μέθοδος διάλυσης – ζελατινοποίησης ξεκινά με την υδρόλυση των πρόδρομων αντιδραστηρίων.

$$M(OR)_n + H_2O \rightarrow HO - M(OR)_{n-1} + ROH$$

Η υδρόλυση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μικρότερη της εξάτμισης του νερού για να δοθεί ώθηση στην ταχύτητα της. Ανάλογα με την ποσότητα νερού που προστίθεται μπορεί να είναι πλήρης οπότε η αντίδραση είναι της μορφής:

$$M(OR)_n + n H_2 O \rightarrow M(OH)_n + n ROH$$
,

ή μερική οπότε και το μεταλλικό στοιχείο υδρολύεται μερικώς. Η προσθήκη καταλύτη σε αυτή τη περίπτωση συμβάλει στην αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Το επόμενο στάδιο είναι η συμπύκνωση και ο πολυμερισμός συμπύκνωσης των προϊόντων που παράγονται από την υδρόλυση. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου είναι αποτέλεσμα δύο μηχανισμών. Στο πρώτο μηχανισμό τα προϊόντα της αντίδρασης υδρόλυσης αντιδρούν μεταξύ τους και δημιουργείται μια γέφυρα υδροξειδίου που ενώνει τα άτομα των μετάλλων ενώ απελευθερώνονται και μόρια νερού. Στη βιβλιογραφία ο μηχανισμός αυτός συναντάται με τον όρο *olation*.

$$OR_n - M - OH + HO - M(OR)_n \rightarrow (OR)_n M$$

Όσον αφορά στο δεύτερο μηχανισμό, σχηματίζονται γέφυρες οξυγόνου μεταξύ των ατόμων του μετάλλου και αποβάλλονται μόρια αλκοόλης. Ο μηχανισμός ονομάζεται σε αυτή τη περίπτωση *Alcocolation*.

$$OR_n - M - OR + HO - M(OR)_n \rightarrow OR_n M - O - M(OR)_n + ROH$$

Όπως συμβαίνει και στην περίπτωση των αντιδράσεων υδρόλυσης η προσθήκη καταλύτη (οξέος ή βάσεων) ευνοεί τον ρυθμό της αντίδρασης και τη δομή των προϊόντων. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται με το σχηματισμό ενός μακρομορίου στο οποίο εμπεριέχεται το μεταλλικό στοιχείο. Σε αυτό το σημείο η αντίδραση ονομάζεται πολυμερισμός. Τα πολυμερή που σχηματίζονται ,υπάρχουν σε διάφορες

μορφές ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης. Στην πράξη η αντίδραση γίνεται αντιληπτή από την εμφάνιση του πηκτώματος δηλαδή του μεγαλομορίου που καταλαμβάνει όλον τον όγκο του διαλύματος.

Ακολουθεί η γήρανση (aging) δηλαδή η παραμονή των πηκτωμάτων για κάποια χρονικά διαστήματα σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η διαδικασία αυτή κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική καθώς επέρχονται σημαντικές αλλαγές όπως σχηματισμός δεσμών είτε αλλαγή φάσεων που επηρεάζουν την ξήρανση άρα και τις ιδιότητες των τελικών προϊόντων.

Το επόμενο βήμα είναι η ξήρανση του άμορφου πηκτώματος. Το στάδιο αυτό καθορίζει σε σημαντικό βαθμό και τη μορφή των τελικών προϊόντων. Έτσι, όταν η ξήρανση πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση και χαμηλή θερμοκρασία σχηματίζεται xerogel. Ακολούθως όταν εφαρμόζεται ψυχρή ξήρανση δημιουργούνται τα *cryogel* ενώ όταν η ξήρανση γίνεται υπό κρίσιμες συνθήκες σχηματίζονται τα aerogels.

Στο τελευταίο στάδιο πραγματοποιείται η θερμική κατεργασία των πηκτωμάτων που πραγματοποιείται με έψηση τους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της ξήρανσης. Κατά τη διάρκεια της έψησης, λαμβάνει χώρα η πυροσσυσωμάτωση που στην περίπτωση των άμορφων πηκτωμάτων συνοδεύεται με αποβολή υδροξυλίων και καταστροφή της δομής, ενώ στη περίπτωση κρυσταλλικών πηκτωμάτων συνδέεται με το φαινόμενο της μεγέθυνσης των κρυσταλλιτών και του μετασχηματισμού φάσεων των στοιχείων.

Γενικά οι φυσικές και χημικές ιδιότητες καθώς και τα χαρακτηριστικά των κόνεων που προκύπτουν από την εφαρμογή της μεθόδου sol-gel συνδέονται άμεσα τόσο με τις συνθήκες που επηρεάζουν τις βασικές αντιδράσεις (pH, το είδος και τη συγκέντρωση του διαλύτη, τη θερμοκρασία, το χρόνο), όσο και με τις συνθήκες γήρανσης και έψησης [70-72].



Σχήμα 4.2 Σχηματική απεικόνιση των βασικών σταδίων της μεθόδου sol-gel και των παραγόμενων προϊόντων

4.4 ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ

Η ανάμιξη νανοκόνεων με κόνεις μεγαλύτερου μεγέθους κόνεων για τη δημιουργία δίκορφης κατανομής μεγέθους σωματιδίων αποτελεί ένα τρόπο ενίσχυσης των ιδιοτήτων του υλικού. Αυτός ο μηχανισμός ενίσχυσης συνοδεύεται από αύξηση της πυκνότητας και των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού αντικειμένου.

Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζεται συγκριτική μελέτη των σημαντικότερων αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την ανάμιξη νανοκόνεων και κόνεων μεγαλύτερου μεγέθους κόκκων.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΗ	ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ANAMIEH	ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
				ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ
[73]	<i>a</i> – Al ₂ O ₃ (0.6 μμ) Βαιμίτης	Ανάμιξη αιωρήματος μιγμάτων <i>a</i> - Al ₂ O ₃ /βαιμίτη με ποσοστό 2.5-25%	Συμπίεση στα 150 MPa έψηση 1450 <i>°C</i>	Δημιουργία δομών με πολύ υψηλή πυκνότητα 34-58%, ομοιόμορφη κατανομή των σωματιδίων, καλύτερο δέσιμο, μέγιστο μέγεθος σωματιδίων ~ 2 μm, μείωση θερμοκρασίας έναρξης πυροσυσσωμάτωσης
[74]	<i>a</i> – Al ₂ O ₃ (0.3 μm) Βαιμίτης	Ανάμιξη μίγματος $a - Al_2O_3$ και 15-40% βαιμίτη (αιώρημα). Ακολούθως, γήρανση του μίγματος φυγοκέντρισης και δημιουργίας gel	Εξώθηση και έψηση 1300-1500°C για 2 ώρες	Δημιουργία δομών υψηλής πυκνότητας, υψηλής αντοχής ωμού, καλύτερο δέσιμο των σωματιδίων, μέγιστο μέγεθος σωματιδίων 3μm. Σε υψηλή όμως ποσότητα 40% βαιμίτη δημιουργία συσσωματωμάτων, εύνοια πυροσυσσωμάτωσης
[75]	Bαιμίτης $a - Al_2O_3$ $\gamma - Al_2O_3$	Αιωρήματα 14% βαιμίτη και $a - Al_2O_3$, 14% βαιμίτη και $\gamma - Al_2O_3$	Εξώθηση και έψηση στους 1650 °C για 2 ώρες	Οι τιμές της πυκνότητας φτάνουν για το μίγμα $a - Al_2O_3$ βαιμίτη στο 92% ενώ για το δεύτερο μείγμα στο 88%της θεωρητικής. Το μίγμα $a - Al_2O_3$ βαιμίτη δείχνει ομοιόμορφη κατανομή σωματιδίων με μέσο μέγεθος μικρότερο των $10\mu m$, ενώ το μίγμα αποτελούμενο από $\gamma - Al_2O_3$ εμφανίζει ανομοιογενή ανάπτυξη των σωματιδίων με μεγέθη >10 μm και 3-4 μm
[76]	$a - Al_2O_3$ βαιμίτης $\simeq 50 nm$	Δημιουργούνται μίγματα gel βαιμίτη 11% και $a - Al_2O_3 67\%$ ή ξηρού sol και βαιμίτη 11% και $a - Al_2O_3 67\%$	Εξώθηση και έψηση στους 1450, 1550 και 1650 °C για 120 λεπτά	Η προσθήκη των μιγμάτων οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας του υλικού (της τάξης των 3.8 gr/cm ³). Η αντοχή σε κάμψη 4 σημείων για τα δείγματα είναι της τάξης των 402 MPa. Η ανάλυση της μικροδομής επιδεικνύει την πυκνή δομή και την ομοιόμορφη κατανομή των

Πίνακας 4.1 Βιβλιογραφική αναφορά των σημαντικότερων μελετών που σχετίζονται με την ενίσχυση των ιδιοτήτων κεραμικών με τη χρήση νανοκόνεων.

41

				σωματιδίων.
[77]	<i>a</i> – Al ₂ O ₃ (0.6 μμ) Βαιμίτης	Δημιουργία μιγμάτων αιωρήματος βαιμίτη και <i>a</i> – Al ₂ O ₃ με ποσοστό 0.5%, 10%, 15% και 20% βαιμίτη	Μετά την ξήρανση και τη φυγοκέντρηση των αιωρημάτων ακολουθεί εξώθηση και έψηση στους 1350-1500°C για 2 ώρες	Η πυκνότητα των ωμών δοκιμίων φτάνει το 61% της θεωρητικής τιμής με προσθήκη μικρού ποσοστού βαιμίτη. Τα πυροσυσσωματωμένα δοκίμια αντίστοιχα έχουν πυκνότητα 96.6% στους 1450°C και 98% της θεωρητικής στους 1550°C. Η δομή είναι ομοιόμορφη με κόκκους της τάξης του 1μm
[78]	a-Al ₂ O ₃ Βαιμίτης	Δημιουργούνται διαλύματα αποτελούμενα από 30,50,70 και 100% βαιμίτη και <i>a</i> – Al ₂ O ₃	Μετά την ξήρανση και τη φυγοκέντρηση των αιωρημάτων ακολουθεί θερμική κατεργασία και στη συνέχεια λεοτρίβηση. Τα λειοτριβημένα μίγματα μορφοποιούν-ται με ψυχρή συμπίεση στους 280 °C . Η έψηση γίνεται στους 1200-1400 °C	Η μέγιστη πυκνότητα ενός μίγματος παρατηρείται όταν το ποσοστό των λεπτόκοκκων σωματιδίων καλύπτει τα κενά των χονδρόκοκκων. Αν ρ_m είναι η πυκνότητα της μήτρας τότε ισχύει η σχέση $\rho_m = \frac{x_f}{1-x_c}$, όπου x_f, x_c είναι το κλάσμα του όγκου των λεπτών και των χονδρόκοκκων στο μίγμα αντίστοιχα. Γενικά η πυκνότητα του υλικού μειώνεται με την αύξηση των χονδρόκοκκων κλασμάτων. Όσον αφορά τη θερμοκρασία έναρξης της πυροσυσσωματώνονται γρήγορα έναντι των χονδρόκοκκων κόνεων.
[32]	Νανοκόνεις $a - Al_2O_3$ (75nm) $a - Al_2O_3$ (1 μ m)	Δημιουργία μιγμάτων αιωρημάτων 70% και 80% <i>a</i> – Al ₂ O ₃ και νανοκόνεως Al ₂ O ₃ καθώς και 100% nano και 100% χονδρόκοκκου	Μετά την <u>υγρή λειοτρίβηση</u> και την ξήρανση των αιωρημάτων ακολουθεί συμπίεση στα 300 MPa και έψηση στους 1300-1600 °C για 3 ώρες	Η πυκνότητα των μιγμάτων σε θερμοκρασίες 1300-1400°C είναι μεγαλύτερη σχετικά με τις τιμές των καθαρών συστατικών. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες 1500-1600°C, οι τιμές της πυκνότητας είναι μεγαλύτερες για το δείγμα που αποτελείται από 100% χονδρούς κόκκους. Οι τιμές φτάνουν το 50 -80% της θεωρητικής

[79]	Βαιμίτης-διάλυμα	Ξήρανση δια ψεκασμού αιωρημάτων βαιμίτη, με ακετόνη, προπανόλη-μεθυλοπροπανόλη	Έψηση των κόνεων στους 500°C και στους 1100°C	Τα αποτελέσματα της μελέτης ανάφεραν ότι διαδικασία παραγωγής του βαιμίτη με τη μέθοδο ξήρανσης δια ψεκασμού οδηγεί στη δημιουργία σφαιρικών ομοιόμορφων κόνεων αλουμίνας της τάξης των 2 μm. Γενικά, η χρήση των διαλυτών για τη παρασκευή των sol ευννοεί τη διαδικασία μορφοποίησης. Η τελική κατανομή παρουσιάζει δίμορφη κατανομή μεγέθους κόνεων
[30]	Νανοκόνις αλουμίνα <0.5 μ m a - Al ₂ O ₃ 5 μ m	Υγρή λειοτρίβηση μιγμάτων αποτελούμενα 10%-100% νανοκόνις	Ξηρή συμπίεση στα 200 MPa. Έψηση στους 1500 <i>°C</i> -1600 <i>°C</i>	Όταν το ποσοστό των λεπτόκοκκων είναι $0 < w_f < 0.3$ (w_f το ποσοστό των λεπτόκοκκων) η πυροσυσσωμάτωση ελέγχεται από το χονδρό κλάσμα και οι νανοκόνεις απλά κάλυπταν τα κενά ανάμεσα στα χονδρότερα κλάσματα. Στα υπόλοιπα ποσοστά $w_f > 30$ η πυροσυσσωμάτωση ξεκινάει σχετικά γρήγορα γιατί τα νανοσωματίδια είναι πιο ενεργά και πυκνοποιούνται πλήρως σε χρόνο 10 λεπτών. Όσον αφορά τη μικροδομή το δείγμα που περιέχει 100% χονδρόκοκκα περιέχει σημαντικό αριθμό πορώδους σε αντίθεση με το 100% λεπτόκοκκο που δεν περιέχει καθόλου πορώδες και παρουσιάζει δίκορφη κατανομή μεγέθους σωματιδίων της τάξης των 1-2 μm και μεγαλυτέρων των 5
[80]	Βαιμίτης, α-alumina, alumina sol	Υγρή λειοτρίβηση μιγμάτων αποτελούμενων από: a) γ- αλουμίνα (θέρμανση βαιμίτη στους 700 °C) και 3% a – Al ₂ O ₃ , β) γ-αλουμίνα με 3% sol αλουμίνας, γ) γ-αλουμίνα και 3%	Απλή ξήρανση αιωρημάτων για τη δημιουργία κόνεων. Έψηση στους 1100°C, 1200 °C για 1 ώρα	Η ανάμιξη του γ-Al ₂ O ₃ και της a-Al ₂ O ₃ παράγει σωματίδια ακανόνιστου μεγέθους και γενικά δημιουργεί έντονα συσσωματώματα. Η παρουσία του sol στο μίγμα οδηγεί στη δημιουργία σφαιρικών σωματιδίων και γενικά φαίνεται ότι το αιώρημα επικαλύπτει την

		$a = \Lambda 1 \Omega$		$c\pi u_0 \phi u_0 (\alpha, \pi n_0, \gamma_0) = \Lambda^{1} (0, \pi n_0) \sigma \sigma \sigma \phi \phi \phi \phi \sigma v_0 (\sigma m_0) \sigma \eta$
		$u = AI_2O_3$, 3% sol αλουμίνας		A_2O_3 hoodeportal evidence
				στη τελική δομή των κόνεων
[81]	Λεπτόκοκκη $a - Al_2O_3$, χονδρόκοκκη $a - Al_2O_3 μ$: μέγεθος 7μm	Αρχικά υγρή λειοτρίβηση για την απομάκρυνση των συσσωματωμάτων και στη συνέχεια ξήρανση	Πρεσσάρισμα των κόνεων και έψηση στους 1375 °C από 0.2 έως 30 ώρες	Η προσθήκη χονδρού κλάσματος πλαταίνει την κατανομή μεγέθους του μίγματος μετατοπίζοντας την σε μεγαλύτερα μεγέθη και δημιουργεί δίκορφη κατανομή. Τα μίγματα γενικά οδηγούν σε υψηλότερες πυκνότητες ωμού. Γενικά, η προσθήκη χονδρού μειώνει τον όγκο που καλύπτεται από τα λεπτόκοκκα σωματίδια οπότε και αυξάνεται η πυκνότητα. Αυτό συνεχίζεται μέχρι το ποσοστό των χονδρών να φτάσει το 70% οπότε πλέον παρατηρείται μείωση του φαινομένου. Τα αποτελέσματα της μικροδομής δείχνουν ότι τα χονδρά σωματίδια ελέγχουν τελικά την τελική δομή καθώς καθορίζουν το ρυθμό πυκνοποίησης καθώς και το μέγεθος των κόκκων.
[82]	Αλουμίνα μ μεγέθους 28nm, αλουμίνα μεγέθους μερικών μικρών	Μηχανοκίνητη ανάμιξη κόνεων αποτελούμενα από α) 10% νάνο 90% μίκρο, β) 50% νάνο – 50% μίκρο, γ) 90% νάνο – 10% μικρά, δ) 100% νάνος	Θερμή ισοστατική συμπίεση σε αργό και έψηση στους 1500/1600 °C	Η ενίσχυση σε αυτή τη περίπτωση προκύπτει με την αύξηση του ποσοστού των νανοκόνεων. Η συμμετοχή τους αυξάνει την τελική πυκνότητα μετά την έψηση καθώς μειώνει τα κενά που υπάρχουν ανάμεσα στους μεγαλύτερους κόκκους ενισχύεται η δομή και αυξάνονται οι μηχανικές αντοχές.
[83]	<i>a</i> -Al ₂ O ₃ 0.2 μm, νανοκόνις Al ₂ O ₃ , 37nm	Δημιουργία μιγμάτων νανοκόνεων 0.5-10-20-30%	Ισοστατική συμπίεση στα 100 MPa και ψυχρή ισοστατική συμπίεση στα 300 MPa. Έψηση στους 1600 °C	Παρατηρείται αύξηση της τελική πυκνότητας του υλικού με αύξηση του ποσοστού των νανοκόνεων. (0%-80%, 30% νάνο 99%). Η αντοχή σε κάμψη και η δυσθραυστότητα επίσης αυξάνονται με το ποσοστό των νανοκόνεων (0%-K _{1c} 450 σ _f 600MPa, 30%-K _{1c} 500MPam ^{1/2} - σ _f 900MPa)

[84]	$a - Al_2O_3$ (0.5 μm), νανοκόνις Al_2O_3 καθαρές πρώτες ύλες MgO,SiO ₂	Δημιουργία μιγμάτων αποτελούμενα από 0-10-20-30 κ.β λεπτόκοκκη αλουμίνα	Ισοστατική συμπίεση στα 100 MPa και ψυχρή ισοστατική συμπίεση στα 400 MPa. Έψηση από 1400- 1500 °C για 1 ώρα	Η αύξηση του ποσοστού νανοκόνεων αυξάνει τη πυκνότητα ωμού και γενικά επιταχύνει τους μηχανισμούς πυκνότητας με αποτέλεσμα να δημιουργούνται δομές με πολύ υψηλή πυκνότητα στο τελικό προϊόν (10%λεπτ98% 1500 °C, 20%λεπτ99% 1500 °C). Επιπρόσθετα εξαιτίας των πυκνών δομών και οι τιμές των αντοχών και της δισθραυστότητας ενισχύονται με την αύξηση του ποσοστού των νανοκόνεων (Για 0%λεπτ. – 283 MPa 1500 °C.
------	---	---	---	--

Συνοψίζοντας η χρήση κόνεων που παρουσιάζουν δίκορφη κατανομή μεγέθους κόνεων και αποτελείται από νανοκόνεις βελτιώνει τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος και κυρίως ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες και την μικροδομή. Ο βαθμός ενίσχυσης ή η καλυτέρευση των ιδιοτήτων (της μηχανικής συμπεριφοράς) εξαρτάται από συγκεκριμένους παράγοντες. Για να επιτευχθεί η βελτίωση αντοχής και να είναι δυνατή η μορφοποίηση του μίγματος κόνεων τα συστατικά πρέπει να προστεθούν στη σωστή αναλογία. Στη πλειονότητα των εργασιών το ποσοστό των λεπτών υλικών υπερβαίνει το 30% έτσι ώστε να εξασφαλίζεται πυκνό πακετάρισμα του μίγματος και να γεμίσουν τα διάκενα τα οποία δημιουργούνται μεταξύ των κόκκων της χονδρής φάσης.

Η μελέτη της συμπεριφοράς των κεραμικών που προκύπτουν με χρήση νανοκόνεων σε πολύ μικρά ποσοστά (<30%) δεν έχει ακόμα περιγραφεί εκτενώς στη βιβλιογραφία. Εξαίρεση αποτελούν οι εργασίες των Kwou et al. [31]., και Dean *et al.* [19] που χρησιμοποίησαν κόνεις που παρουσίαζαν δίκορφη κατανομή για τη παρασκευή πορωδών κεραμικών.

Αναλυτικότερα οι Kwou *et al.* [31].παρασκεύασαν μίγματα κόνεων αποτελούμενα από βαιμίτη και α-Al₂O σε αναλογία 0% α-Al₂O₃ – 100% βαιμίτη, 30% α-Al₂O₃ – 70% βαιμίτη, 50% α-Al₂O₃ – 50% βαιμίτη, 70% α-Al₂O₃ – 30% βαιμίτη, 100% α-Al₂O₃ – 0% βαιμίτη. Οι παραγόμενες κόνεις ξηραίνονται και μορφοποιούνται με θερμή ισοστατική συμπίεση, ενώ μελετάται η πυροσυσσωμάτωση τους σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 1200-1600°C. Τα αποτελέσματα της μελέτης δείχνουν ότι η προσθήκη μικρού ποσοστού βαιμίτη επιβραδύνει το μηχανισμό πυκνοποίησης και ευνοεί το σχηματισμό λαιμών μεταξύ των σωματιδίων και τη διατήρηση του πορώδους. Έτσι οι τελικές τιμές των πυκνοτήτων μειώνονται με την μείωση του ποσοστού βαιμίτη. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, η αντοχή σε κάμψη φαίνεται ότι μειώνεται με τη χρήση μικρής ποσότητας βαιμίτη. Έτσι για μίγμα με 30% βαιμίτη που έχει ψηθεί στους 1400 °C, η αντοχή είναι 30MPa έναντι 60MPa για το δείγμα με 50% βαιμίτη. Γενικά, αναφέρεται ότι η αντοχή και οι μηχανικές ιδιότητες μπορούν να βελτιωθούν αν στη πυροσυσσωμάτωση κυριαρχεί η επιφανειακή διάχυση έναντι της ογκομετρικής, δηλαδή η ανάπτυξη λαιμών υπερτερεί της πυκνοποίησης.

Αντίστοιχα οι Dean *et al.* [19] μελέτησαν την επίδραση διαφορετικών αναλογιών χονδρόκοκκων/νανοκόνεων στο πορώδες και την κατανομή μεγέθους πόρων των σωματιδίων. Μίγματα αποτελούμενα από 10-30-50 και 100% νανοκόνεις μορφοποιήθηκαν με την τεχνική της χύτευσης με έγχυση και πυροσυσσωμάτωθηκαν στους 1550 °C. Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του ποσοστού χονδρόκοκκων δεν ευνοεί τη πυκνοποίηση καθώς όσο αυξάνεται το ποσοστό τους μειώνεται η πυκνότητα. Όσον αφορά την κατανομή μεγέθους σωματιδίων, τα μίγματα που περιέχουν ποσοστό νανοκόνεων μεγαλύτερο των 50% παρουσιάζουν μόνο δίκορφη κατανομή μεγέθους σωματιδίων.

Ο τρόπος ανάμιξης του μίγματος είναι ένας σημαντικός παράγοντας. Συγκεκριμένα, απαιτείται πλήρης ομογενοποίηση με υγρή ή ένσφαιρη λειοτρίβηση 46 είτε με την τεχνική ανάμιξης με τριβή σε οργανικό ή υδατικό μέσο. Για την αποφυγή των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των νανοκόνεων πολλοί ερευνητές χρησιμοποίησαν την ανάμειξη των κόνεων σε νερό για καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στο μίγμα.

Μια άλλη προσέγγιση για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των κεραμικών με χρήση νανοκόνεων, είναι η προσθήκη υδροξειδίου του Al(OH)₃. Η παρουσία δίκορφης κατανομής μεγέθους κυριαρχεί και σε αυτές τις μελέτες.

Πίνακας	4.2Βιβλιογραφικές	αναφορές	στις	οποίες	παρουσιάζονται	τα	αποτελέσματα	της	προσθήκης
υδροξειδίου του Al(OH)3 στις ιδιότητες κεραμικών από αλουμίνα									

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΗ	ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	ANAMIEH	ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ
				ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ
[85]	<i>a</i> -Al ₂ O ₃ (0.2 μm), Al(OH) ₃ 3 μm, μέσο σταθεροποίησης ZrO ₂	Υγρή ανάμιξη μίγματος 100% <i>a</i> – Al ₂ O ₃ και Al(OH) ₃	Ψυχρή ισοστατική συμπίεση στα 30 ΜΡα και έψηση στους 1100, 1150, 1200, 1300, 1350, 1400, 1450 °C.	Παρατηρείται ότι η αύξηση του ποσοστού χονδρόκοκκου υλικού μειώνει τις αντοχές που κυμαίνονται από 240 έως 280 MPa.
[83]	a-Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃	Μίγματα αποτελούμενα από 60% Al(OH) ₃ , 90% Al(OH) ₃	Ψυχρή ισοστατική συμπίεση, έψηση στους 1100-1450°C	Η τάση που επικρατεί είναι ότι η αύξηση του ποσοστού του Al(OH) ₃ αυξάνει την αντοχή των τελικών προϊόντων. Οι τιμές κυμαίνονται από 18-75 MPa, ενώ για 60% Al(OH) ₃ , η αντοχή φτάνει στα 40 MPa. Οι τιμές του πορώδους κυμαίνονται από 50- 60% ενώ η πυκνότητα από 0.3-0.6 gr/cm ³ . Ο μηχανισμός που είναι υπεύθυνος για την ενίσχυση της αντοχής είναι το ισχυρό δέσιμο ανάμεσα στους κόκκους Al(OH) ₃ που δημιουργεί λεπτούς κόκκους $a - Al_2O_3$

Η δράση των νανοκόνεων δεν εστιάζεται μόνο στην βελτίωση των μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων των κεραμικών καθώς έχει βρεθεί από μελέτες ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν βοηθητικά στη παραγωγική διαδικασία των κεραμικών. Συγκεκριμένα, αναφέρεται η χρήση κυρίως βαιμίτη σαν συνδέτη για τη διαδικασία

εξώθησης. Τα σωματίδια του βαιμίτη σε μίγματα αποτελούμενα από βαιμίτη και ααλουμίνα καλύπτουν την επιφάνεια των σωματιδίων της α-αλουμίνας ελέγχοντας κατ'αυτόν τον τρόπο τις ιδιότητες της επιφάνειας των μεγαλυτέρων κόκκων, ενώ ταυτοχρόνως λειτουργούν και ως λιπαντικά των κόκκων.

Η παρουσία τους σε μικρά ποσοστά βελτιώνει την πλαστικότητα του κεραμικού μίγματος και επιτρέπει την αύξηση του ποσοστού στερεών στο μίγμα χωρίς την επακόλουθη αύξηση του ιξώδους. Παράλληλα, λόγω του υπέρλεπτου μεγέθους του βαιμίτη υποβοηθάται η πυροσυσσωμάτωση ενώ προσφέρεται υψηλή καθαρότητα και ποιότητα μειώνοντας τα επίπεδα μόλυνσης που σχετίζονται με τη χρήση οργανικών συνδετών [74-77].

Πέρα όμως από τη χρήση του βαιμίτη ως συνδέτη έρευνες αναφέρουν και τη παρουσία του ως διασπορέα για τη παραγωγή των κεραμικών με τη συμπίεση αιωρήματος κόνεων. Αναφέρεται ότι η παρουσία αιωρήματος βαιμίτη σε ποσοστά που κυμαίνονται από 5-25% κατ΄ όγκο συντελεί στην θραύση των μεγάλων συσσωματωμάτων με αποτέλεσμα τη δημιουργία αντικειμένων με πυκνή ομοιόμορφη δομή [73, 75-77].

Στην πλειονότητα των ερευνητικών εργασιών, αναφέρεται ότι η χρήση υπέρλεπτων κόνεων μεγέθους νανοκλίμακας οδηγεί σε παρασκευή κεραμικών όσο δυνατόν μεγαλύτερης τελικής πυκνότητας, με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Ωστόσο όμως σημαντικά προβλήματα που φαίνεται ότι προκύπτουν λόγω του πολύ μικρού μεγέθους των κόνεων είναι η δυσκολία ανάμειξης και διασποράς των νανοσωματιδίων με τις συμβατικές κόνεις καθώς και η δημιουργία έντονων συσσωματωμάτων που υποβαθμίζουν τις μηχανικές ιδιότητες του κεραμικού.

Μια πραγματικά ενδιαφέρουσα και πολλά υποσχόμενη εναλλακτική προσέγγιση για τη βελτίωση των ιδιοτήτων και του τρόπου ανάμειξης των υλικών είναι η ανάπτυξη των νανοσύνθετων κεραμικών. Τα νανοσύνθετα υλικά περιέχουν μια φάση ενίσχυσης σε μορφή ενός ή περισσοτέρων υπέρλεπτων φάσεων με διαστάσεις μικρότερες των 100 nm και περιέχουν συνδυασμό από τις καλύτερες ιδιότητες των συστατικών που απαρτίζονται. Η διασπαρμένη ή ενισχυτική φάση έχει τη μορφή σωματιδίων ή ινών, και διατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες και χρόνους καθώς τα υλικά από τα οποία αποτελείται δεν αντιδρούν με τη μητρική φάση. Τα νανοσύνθετα κατατάσσονται συμφώνα με τον τύπο ενίσχυσης σε 3 κατηγορίες: α) σε αυτά που η ενίσχυση βρίσκεται μεταξύ των ορίων των κόκκων, β) η ενίσχυση δημιουργείται με μέσα στους κόκκους του υλικού της μήτρας και γ) το μέγεθος των κόκκων του υλικού της μήτρας είναι ίδιο με το μέγεθος των κόκκων της διεσπαρμένης φάσης [86].

Όσον αφορά στον τρόπο ενίσχυσης τα τελευταία χρόνια δίνεται έμφαση στην επικάλυψη δηλαδή στη μεταβολή της εξωτερικής επιφάνειας των σωματιδίων της συμβατικής σκόνης από διαλύματα οξειδίων. Τα διαλύματα που παρασκευάζονται κυρίως με τη μέθοδο διάλυσης ζελατινοποίησης σχηματίζουν ένα ισχυρά προσκολλημένο λεπτό υμένιο ή μια δομή κελύφους (shell structure) γύρω από την

εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων της συμβατικής κόνεως (core structure). Το ποσοστό συμμετοχής της φάσης ενίσχυσης είναι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς καθορίζει και το πάχος της επικάλυψης. Το επόμενο στάδιο στη διαδικασία αποτελεί η ξήρανση και η έψηση, όπου τα σωματίδια που σχηματίζονται από το αιώρημα τήκονται και δημιουργούν συνδετικές γέφυρες μεταξύ τους. Μετά τη πυροσυσσωμάτωση το τελικό αντικείμενο έχει διαμορφώσει συγκεκριμένη δομή η οποία καθορίζεται από τις συνδετικές γέφυρες των σωματιδίων του αιωρήματος της ενισχυτικής φάσης.



Σχήμα4.3 Δομή core -shell

Η δημιουργία σωματιδίων που σχηματίζουν δομές κελύφους (core-shell structure) αποκτά ερευνητικό ενδιαφέρον εξαιτίας της επιτυχημένης χρήσης τους στη χορήγηση φαρμάκων, στην ανίχνευση ασθενειών, στη κατάλυση ενζύμων και σε γονιδιακές θεραπείες [87]. Στον τομέα των κεραμικών οι δομές αυτές βρίσκουν κυρίως εφαρμογή στον τομέα της ηλεκτρονικής για την παρασκευή ημιαγωγών. Έτσι, σε μελέτης τους οι Walker *et al.* [88], παρασκεύασαν αλουμίνα με τη προσθήκη διαφόρων ενισχυτικών (τάλκη και μαγνησίτη) χρησιμοποιώντας τη τεχνική δομή κελύφους και τη μέθοδο γαλακτώματος. Η έρευνα έδειξε ότι οι κόνεις αλουμίνας που επικαλύπτονται με τη μέθοδο δομής κελύφους πυροσυσσωματώνονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και παρουσιάζουν ομοιόμορφη μικροδομή λόγω της ανάμιξης σε ατομικό επίπεδο. Η τελική πυκνότητα των παραγόμενων προϊόντων σε θερμοκρασία 750°C είναι 78 gr/cm έναντι 60 gr/cm³ των κόνεων που προκύπτουν με τη μέθοδο γαλακτώματος.

Σε αντίστοιχη έρευνα οι Torncroua *et al.* [89], μελέτησαν τις ιδιότητες των κόνεων αλουμίνας που προκύπτουν από την επικάλυψη της με βαιμίτη. Στόχος αποτέλεσε η δυνατότητα εφαρμογής τους στο τομέα της κατάλυσης. Αρχικά οι κόνεις αλουμίνας επικαλύπτονται με το αιώρημα του βαιμίτη και ακολουθεί έψηση στους 550 °C. Με την παραπάνω διαδικασία η ειδική επιφάνεια των επικαλυμμένων σωματιδίων της αλουμίνας φτάνει τα 0.7 m^2/gr έναντι των 0.09 m^2/gr των χωρίς επικάλυψη σωματιδίων. Παράλληλα, επικαλύψεις σωματιδίων ZrO₂ που έχουν μερικώς σταθεροποιηθεί σε ίνες αλουμίνας δημιουργούν δομές που χαρακτηρίζονται από ομοιογενή κατανομή των διεσπαρμένων σωματιδίων στα υλικά της μήτρας και μικρές θερμοκρασίες έναρξης της πυροσυσσωμάτωσης [90].

Η νέα αυτή τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί και στον τομέα των πορωδών υλικών για τη παρασκευή πορωδών δομών με ελεγγόμενη δομή και επιφανειακές ιδιότητες. Έτσι οι Tang και Fetal [91, 92], παρασκεύασαν μικροπορώδη αλουμίνα χρησιμοποιώντας σφαίρες πολυμερούς σαν διεσπαρμένη φάση και σωματίδια (κεραμικών) α - Al_2O_3 ως μητρική φάση. Δεδομένου ότι για να επέλθει επικάλυψη απαιτείται τα σωματίδια να είναι φορτισμένα αρνητικά χρησιμοποιείται διάλυμα PEI για τη τροποποίηση του φορτίου επιφανείας της αλουμίνας. Μετά τη δημιουργία της δομής core-shell ακολουθεί έψηση στους 500 °C για την απομάκρυνση των σφαιρών πολυμερούς και τελικά έψηση στους 1100 °C για το τελικό προϊόν. Τα αποτελέσματα της μικροδομής επιβεβαιώνουν την ικανοποιητική διασπορά της ενισχυτικής φάσης ενώ είναι χαρακτηριστική και η πορώδης δομή με μέσο μέγεθος πόρων της τάξης των 600nm. Παρατηρείται ότι τελικά η δημιουργία πορώδους δομής είναι αποτέλεσμα δύο συνιστωσών: της ικανοποιητικής διασποράς των αρχικών πρώτων υλών και του ποσοστού συμμετοχής της μητρικής φάσης. Έτσι, πορώδες δημιουργείται όταν το ποσοστό συνδετικών γεφυρών που σχηματίζονται κατά την έψηση των σωματιδίων της ενισχυτικής φάσης είναι σχετικά χαμηλό. Σε αντίθετη περίπτωση παρατηρείται ανομοιογενής κατανομή των σωματιδίων, δημιουργία συσσωματωμάτων και δομές με υψηλή πυκνότητα.

Αντιστοίχως σε μελέτη τους οι Wong Y. H. et al. [56], χρησιμοποιώντας την ίδια τεχνική παρασκεύασαν υπόστρωμα μεμβρανών α- Al_2O_3 .Οι πρώτες ύλες παραγωγής των κεραμικών μεμβρανών ήταν α- Al_2O_3 με αρχικό μέγεθος κόκκων 28μm και διάλυμα θεικό τιτάνιο σε ποσοστό μέχρι 3%. Για τη διαδικασία μορφοποίησης με τη διαδικασία της εξώθησης προστίθεται συνδέτης και οργανικό φορτίο, ενώ η πυροσυσσωμάτωση γίνεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 1350-1500 °C.

Η ανάλυση της μικροδομής της αλουμίνας πριν και μετά την επεξεργασία δείχνει ότι αρχικά υπήρχαν αιχμηρές ακμές στα σωματίδια της χονδρόκοκκης αλουμίνας. Μετά τη διαδικασία ένα στρώμα επικάλυψης καλύπτει τους κόκκους με το πάχος τους να καθορίζεται από το ποσοστό % της ενισχυτικής φάσης. Όταν το ποσοστό υπερβεί το 3% η περαιτέρω προσθήκη οδηγεί σε αύξηση της τελικής πυκνότητας του υλικού. Όσον αφορά τις φυσικές ιδιότητες, παρατηρείται ότι για μικρό ποσοστό του αιωρήματος (~2%) το πορώδες κυμαίνεται στο 40% ενώ η αντοχή σε κάμψη φτάνει τα 45 MPa.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφούν όλα τα στάδια επεξεργασίας καθώς και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθούν οι κυριότεροι παράμετροι που μπορούν να επηρεάσουν την πορώδη δομή κεραμικών από αλουμίνα καθώς και η δυνατότητα εφαρμογής τους στο χώρο της μικροδιήθησης και της υπερδιήθησης.

Η πειραματική διαδικασία διαχωρίζεται στις εξής περιοχές.

- Στη μελέτη σύνθεσης πορωδών κεραμικών από διάφορες εμπορικές κόνεις αλουμίνας και στη περιγραφή των παραμέτρων που επηρεάζουν τις ιδιότητες του κεραμικού.
- Στη μελέτη σύνθεσης πορωδών κεραμικών με ενισχυμένες μηχανικές αντοχές που προκύπτουν από την ανάμειξη εμπορικής κόνης αλουμίνας με διαφορετικές ποσότητες νανοσωματιδίων και την επίδραση των διαφορετικών τρόπων ανάμειξης με την εμπορική σκόνη, στις ιδιότητες του κεραμικού.
- Στην μελέτη της σύνθεσης μεμβράνης υπερδιήθησης με εναπόθεση στα υποστρώματα που παρασκευάστηκαν με νανοσωματίδια λεπτού υποστρώματος μεσοπορώδους αλουμίνας. Η ανάπτυξη της μεμβράνης περιλαμβάνει και τη μελέτη των συνθηκών παρασκευής των βέλτιστων αιωρημάτων της αλουμίνας που θα χρησιμοποιηθεί για τον εμποτισμό καθώς και την επίδραση των χαρακτηριστικών των υποστρωμάτων στις ιδιότητες της επικάλυψης.
- Στην μελέτη χρήσης των υποστρωμάτων της πρώτης ενότητας για την απομάκρυνση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων από το νερό και ανάκτησης φαινολών από απόβλητα ελαιουργείου.
- Στη μελέτη χρήσης των υποστρωμάτων της δεύτερης ενότητας για την επεξεργασία αστικού λύματος καθώς και στη συσχέτιση των χαρακτηριστικών των υποστρωμάτων με την απόδοση των μεμβρανών.

Η διαδικασία που ακολουθείται στα δύο στάδια είναι κοινή και περιλαμβάνει:

Επιλογή πρώτων υλών, χαρακτηρισμό από πλευράς κοκκομετρίας, ορυκτολογίας, προκατεργασία αν απαιτείται.

- Ανάμιξη με κατάλληλα πρόσθετα σε αναμεικτήριο τύπου Z-blade και μορφοποίηση των παραγόμενων κεραμικών μαζών με εξώθηση.
- Ξήρανση σε δύο στάδια και έψηση των παραγόμενων δοκιμίων. Η επιλογή του θερμικού κύκλου έψησης βασίζεται στα αποτελέσματα διαστολομετρίας που πραγματοποιείται στα ωμά δοκίμια.
- Χαρακτηρισμός των πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων. Μέτρηση του πορώδους και της κατανομής μεγέθους πόρων, των μηχανικών ιδιοτήτων και τέλος χαρακτηρισμός της δομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, SEM.

Όσον αφορά στην διαδικασία ανάπτυξης της μεμβράνης περιλαμβάνει:

- Παρασκευή του βέλτιστου αιωρήματος από εμπορική σκόνη γ-Αλουμίνας (Sumitomo, AKP30). Η έννοια της βελτιστοποίησης αφορά στα χαρακτηριστικά που ευνοούν τη σταθερότητα όπως η συγκέντρωση των στερεών, η χρήση του κατάλληλου διασπορέα και της συγκέντρωσης του, το χαμηλό ιξώδες. Το υψηλό δυναμικό z, και ο μικρός ρυθμός καταβύθισης.
- Εμβάπτιση του βέλτιστου αιωρήματος στα υποστρώματα που παρασκευάστηκαν.
- Ξήρανση και έψηση εμποτισμένων δοκιμίων.
- Προσδιορισμός της φόρτισης.
- Χαρακτηρισμός του τελικού προϊόντος. Μέτρηση του μεγέθους πόρων, πορώδους, χαρακτηρισμός της δομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της διηθητικής ικανότητας των φίλτρων:

A. Απομάκρυνση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων με υβριδικές ανόργανες/οργανικές μεμβράνες.

Πραγματοποιήθηκε εναπόθεση ισχυρά προσροφητικών πολυμερικών υμενίων στο εσωτερικό της πορώδους δομής των κεραμικών υποστρωμάτων αλουμίνας κυψελοειδούς δομής (52 κανάλια, ø25mm, μήκους 25 mm). Διοχετεύεται δείγμα νερού με γνωστές συγκεντρώσεις πολυαρωματικών και συγκεκριμένα ναφθενίου, φαινανθρενίου και υπολογίζεται η προσροφητική ικανότητα των φίλτρων χρησιμοποιώντας κατά μέτωπο διήθηση. Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι η τοποθέτηση των υμενίων αλλά και οι δοκιμές της διήθησης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

B. Μελέτη απομάκρυνσης φαινολών από απόβλητα ελαιουργείου από κεραμικά υποστρώματα αλουμίνας.

1. Μελέτη της ροής καθαρού νερού και της υδραυλικής αγωγιμότητας των φίλτρων.

2. Μελέτη των φαινομένων παρεμποδισμού της ροής.

3. Προσδιορισμός του βαθμού απόρριψης των φαινολών.

Γ. Μελέτη εφαρμογής των κεραμικών υποστρωμάτων που έχουν ενισχυθεί με νανοσωματίδια σε συσκευή υπερδιήθησης.
1. Μέτρηση της ροής του νερού πριν και μετά τη διήθηση για την αξιολόγηση των παρεμποδιστικών φαινομένων.

2. Μέτρηση της ροής του διαλύματος και υπολογισμός της διαπερατότητας.

3. Μέτρηση της κατακράτησης των πρωτεϊνών και οργανικών ενώσεων από προσομοιωμένο αστικό λύμα.

5.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΑΛΟΥΜΙΝΑ

5.2.1 Πρώτες Ύλες

Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν διάφορες κόνεις αλουμίνας οι οποίες διέφεραν κυρίως ως προς την κοκκομετρική τους κατανομή, το επίπεδο πύρωσης που είχαν υποστεί και τη μέθοδο σύνθεσής τους. Οι κόνεις μορφοποιήθηκαν σε δοκίμια με εξώθηση. Για το σκοπό αυτό απαραίτητη είναι και η προσθήκη διαφόρων προσθετικών (διασπορείς, συνδέτες, λιπαντικά, οργανικά φορτία), για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων και τη διευκόλυνση της μορφοποίησης.

Υλικό	Μέσο μέγεθος κόκκων	Χρήση	Χαρακτηριστικά σύνθεσης
α-Al ₂ O ₃ , NABALOX No 115- 25 , WAV-NABALTEC USA	9µm	Ανάμιξη- Εξώθηση	
α-Al ₂ O ₃ , TABULAR	10µm	Ανάμιξη-	Πύρωση στους 2000°C (από
(0-045) ALCOA , CANADA		Εξώθηση	την εταιρεία)
α-Al ₂ O ₃ , TABULAR	8μm	Ανάμιξη-	Πύρωση στους 2000°C (από
(0-020) ALCOA , CANADA		Εξώθηση	την εταιρεία)
α-Al ₂ O ₃ , TABULAR	60µm	Ανάμιξη-	Πύρωση στους 2000°C (από
(0-0300) ALCOA , CANADA		Εξώθηση	την εταιρεία)
α-Al ₂ O ₃ , Spray-Dryied ALCOA, CANADA	1,9µm	Ανάμιξη- Εξώθηση	
α-Al ₂ O ₃ , Spray-Dryied ,	2,5µm	Ανάμιξη-	Πύρωση στους 1200°C (στο
ALCOA, CANADA		Εξώθηση	εργαστήριο)
Νανοκόνεις οξειδίου του αργιλίου	18-24 nm	Ανάμιξη- Εξώθηση	Σύνθεση σε μοριακό επίπεδο από ανόργανο αντιδραστήριο (στο εργαστήριο)

Πίνακας 5.1 Χρησιμοποιούμενες κεραμικές σκόνες

Οι παραπάνω κόνεις πριν τη μορφοποίηση τους χαρακτηρίστηκαν ως προς την κοκκομετρική τους κατανομή χρησιμοποιώντας αναλυτή laser (Mastersizer S. Malvern). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στο παράρτημα.

Εκτός από τις κεραμικές σκόνες για την παρασκευή των υποστρωμάτων χρησιμοποιούνται πρόσθετα για τη μορφοποίηση και τη βελτίωση των ιδιοτήτων των παραγόμενων κεραμικών. Αναλυτικά, το είδος των προσθετικών και η λειτουργία που επιτελούν παρουσιάζονται στον πίνακα 5.2.

Προσθετικό	Λειτουργία	Είδος
Darvan C, (Vanderbilt, USA)	Βελτιώνει την ικανότητα διαβροχής των κόκκων από την υγρή φάση.	Διασπορέας
Μεθυλο-υδροζυ- προπυλοκυτταρίνη ΜΗΡC2000 Dow Methocell Germany	Βελτιώνει την αντοχή του ωμού και μεταβάλλει το ιζώδες για μικρές θερμοκρασιακές μεταβολές	Συνδέτης
Στεατικό νάτριο Sodium Stearate Riedel de Haen Germany	Μειώνει την φθορά που δημιουργείται στη μήτρα του εξωθητή από την επαφή της κεραμικής σκόνης με τα τοιχώματα της μήτρας	Λιπαντικό
Porogene (0-100), (200), (450)μm CTI Industreles, Paris	Δημιουργία πόρων	Οργανικό φορτίο με φυσικές ιδιότητες σωματιδίων ξύλου

Πίνακας 5.2. Πρόσθετα κατά τη μορφοποίηση

5.2.2 Σύνθεση νανοκόνεων οξειδίου του αργιλίου

Για τη παράκουη των κεραμικών του δεύτερου τμήματος της διατριβής η συμβατική σκόνη αλουμίνας αναμιγνύεται με γνωστές ποσότητες νανοσωματιδίων. Τα νανοσωματίδια προκύπτουν με τη μέθοδο διάλυσης-ζελατινοποίησης. Οι μοριακές αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεσή τους βασίζονται στα αποτελέσματα μεταπτυχιακής διατριβής και αντίστοιχων ερευνητικών εργασιών [72, 93]. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5	.3	Αντιδρασ	τήρια	σύνθεσης	νανοκόνεων
1111011005 2		1111100000	upia	001000115	10.101010001

Αντιδραστήριο	Χημικός τύπος	Εταιρεία
Πρόδρομο αντιδραστήριο- Ανόργανο άλας ένυδρο νιτρικό αργίλιο	Al(NO ₃₎) ₃ 9H ₂ O	Carlo erba, reagenti MB (99,6%)375,13 gr
Καταλύτης	NH3	Riedel de Hael 25% solution, MB 17,03 d=0,91Kg/lt
Νερό	H ₂ O	Απιονισμένο νερό

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

1. Πρόδρομο αντριδραστήριο: Ανάμειξη του νιτρικού αργιλίου με νερό για περίπου 1 ώρα με τη χρήση συστήματος διασποράς (Ultra-Turrax, T25 basic, ΙΚΑ). Η ανάμειξη των συστατικών πραγματοποιείται σε γυάλινο αντιδραστήρα χωρητικότητας 2L (ΙΚΑ) και φέρει καπάκι με 4 εισόδους (αισθητήρα θερμοκρασίας, παροχής, στέλεχος διασποράς, αισθητήρα pH). Το συνολικό σύστημα βυθίζεται σε υδατόλουτρο με δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας.

- Προσθήκη καταλύτη (NH₃) : Η ποσότητα της αμμωνίας καθορίζει και τη μορφή των τελικών νανοσωματιδίων. Έτσι, χρησιμοποιώντας τη πρώτη μοριακή αναλογία η ποσότητα του καταλύτη δημιουργεί ακαριαία ζελατινοποίηση του διαλύματος (gel). Με τη δεύτερη αναλογία δημιουργείται αιώρημα (sol).
- Παραμονή του σχηματιζόμενου sol ή gel για 24 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (γήρανση)
- Έψηση του πηκτώματος (gel) στους 600°C για 2 ώρες σε ηλεκτρικό κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών με ρυθμό ανόδου 2°C/min και παραγωγή νανοκόνεων γ-αλουμίνας
- 5. Έψηση του πηκτώματος (sol) στους 350°C για 2 ώρες σε ηλεκτρικό κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών με ρυθμό ανόδου 2°C/min και παραγωγή νανοκόνεων βαιμίτη

Μετά τη παρασκευή ακολουθεί ο χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων με τη χρήση SEM(Jeol), μέτρηση της ειδικής επιφάνειας(BET, και προσδιορισμός των ορυκτολογικών φάσεων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD, Bruker)

5.3 ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ

5.3.1 Δημιουργία μιγμάτων διαφορετικών κόνεων αλουμίνας

Πρώτο βήμα για την μορφοποίηση των δοκιμίων με εξώθηση αποτελεί η παρασκευή εύπλαστων μαζών. Σε όλες τις περιπτώσεις οι προς μελέτη κόνεις αναμιγνύονται με την απαιτούμενη ποσότητα συνδέτη, διασπορέα και νερού σε κατάλληλο εργαστηριακό αναμεικτήριο τύπου z-blade. Η διαδικασία περιγραφής του σταδίου δημιουργίας των μαζών χωρίζεται σε δυο ενότητες. Η πρώτη ενότητα αφορά τη δημιουργία κεραμικών με πρώτες ύλες διαφορετικές κόνεις αλουμίνας και οργανικών φορτίσεων διαφορετικής κοκκομετρίας, ενώ στη δεύτερη ενότητα αναφέρεται η δημιουργία των κεραμικών μαζών με τη χρήση νανοσωματιδίων.

Α. Ανάμιξη κόνεων

Για τη μελέτη χρησιμοποιούνται αρχικά εμπορικές κόνις α αλούμινας οι οποίες διαφέρουν κυρίως ως προς την κοκκομετρική τους κατανομή το επίπεδο πύρωσης που έχουν υποστεί και του τρόπο σύνθεσής τους (Πίνακας 5.1). Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται οι συνθέσεις που μελετήθηκαν.

ΚΕΡΑΜΙΚΗ ΣΚΟΝΗ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ
A-Al ₂ O ₃ (115-25)	AL115
α- Al ₂ O ₃ TABULAR(0-045)	ALTAB45
A-Al ₂ O ₃ TABULAR(0-0300)	ALTAB300
A-Al ₂ O ₃ TABULAR(0-1000)	ALTAB1000
α-Al ₂ O ₃ SPRAY DRYIED	ALSD
α-Al ₂ O ₃ SPRAY-DRIED πυρωμένη στους 1200°C	ALSD1200

Πίνακας 5.4 Σύνθεση κεραμικών από κεραμικές κόνεις διαφορετικής κοκκομετρικής κατανομής

Επιπλέον, για να μελετηθεί η επίδραση του εύρους της κοκκομετρικής κατανομής στην πορώδη δομή και στις μηχανικές ιδιότητες χρησιμοποιήθηκαν και μίγματα των παραπάνω κόνεων. Αναλυτικά, οι συνθέσεις που μελετήθηκαν και ο κωδικός περιγραφής τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5 Σύνθεση κεραμικών από μίγματα κεραμικών κόνεων διαφορετικής κοκκομετρικής κατανομής

ΚΕΡΑΜΙΚΗ ΣΚΟΝΗ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ
80%[α- Al ₂ O ₃ TABULAR(0-045)]-	ALTAB45(80)-
20%[α-Al ₂ O ₃ (115-25)]	AL115(20)
80%[α-Al ₂ O ₃ TABULAR(0-0300)]- 20%[A-Al ₂ O ₃ TABULAR(0-1000)]	ALTAB300(80)- ALTAB1000(20)
80%[α-Al ₂ O ₃ TABULAR(0-1000)]-	ALTAB1000(80)-
20%[α-Al ₂ O ₃ TABULAR(0-045)]	ALTAB45(20)

Επίσης, μελετήθηκε και η επίδραση της χρήσης οργανικών φορτίσεων διαφορετικής κοκκομετρικής κατανομής στη πορώδη δομή. Αναλυτικά μελετήθηκαν οι παρακάτω συνθέσεις (Πίνακας 5.6)

$\Pi' = \Gamma (\Gamma')$, ,	,	,	c /	,	,
Πινακάς 5.6 Σύνθεση	κεραμικών απο	οονανικα	$(000\tau)\alpha$	<i>λιαφορετικης</i>	κοκκομετοικής	κατανομής
	nop optimics i sinto	00/01/11/01	<i>φοριιοι</i>	,	no no pio opining .	

ΚΕΡΑΜΙΚΗ ΣΚΟΝΗ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ
α- Al ₂ O ₃ (115-25) με 30% οργ.φορτίο 100μm	AL115 30 org 100
α- Al ₂ O ₃ (115-25) με 30% οργ.φορτίο 200μm	AL115 30 org 200
α- Al ₂ O ₃ (115-25) με 30% οργ.φορτίο 450μm	AL115 30 org 450
α- Al ₂ O ₃ TABULAR (0-045) με 30%	ALTAB45 30 org 100

οργ.φορτίο 100μm	
α- Al ₂ O ₃ TABULAR (0-045) με 30% οργ.φορτίο 200μm	ALTAB45 30 org 200
α- Al ₂ O ₃ TABULAR (0-045) με 30% οργ.φορτίο 450μm	ALTAB45 30 org 450
α- Al ₂ O ₃ TABULAR (0-300) με 30% οργ.φορτίο 100μm	ALTAB300 30 org 100
80%[α- Al ₂ O ₃ TABULAR(0-045)]- 20%[α-Al ₂ O ₃ (115-25)] με 30% οργ.φορτίο 100μm	ALTAB45(80)-AL115(20) - 30 org 100
α- Al ₂ O ₃ Spray-Dryied με 30% οργ.φορτίο 100μm	AISD 30 org 100

5.3.2 Δημιουργία μιγμάτων με νανοσωματίδια

Τα νανοσωματίδια προστίθενται με τέσσερεις διαφορετικούς τρόπους στην συμβατική σκόνη α-Al₂O₃ με σκοπό την όσο δυνατό καλύτερη ανάμειξη και διασπορά των νανωσωματιδίων στην συμβατική σκόνη, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα που είναι η παρασκευή πορώδους υλικού με πολύ υψηλό πορώδες και ενισχυμένες μηχανικές αντοχές . Η προσθήκη των νανοσωματιδίων γίνεται με τους κάτωθι τρόπους:

 Α. Με απλή ανάμειξη της εμπορικής σκόνης και της νανοσκόνης (σε ποσοστό 1%-20% επί της συμβατικής σκόνης).

Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μέθοδο πραγματοποιείται αρχικά ξηρή λειοτρίβηση της νανοσκόνης, η οποία σε αυτή τη περίπτωση είναι σκόνη γ-Al₂O₃ που παρασκευάσθηκε με τη μέθοδο διάλυσης-ζελατινοποίησης (sol-gel), σε πλανητικό μύλο για την εξάλειψη των συσσωματωμάτων (Fritchz, Pulverizette, 30g, 5 λεπτά). Η νανοσκόνη προκύπτει όπως έχει ήδη αναφερθεί από τη μοριακή αναλογία (Al(NO₃)₃/H₂O/NH₃ = 1/33/3,2 και έψηση στους 600°C.

B. Με υγρή συλλειοτρίβηση (ball-milling) του μίγματος της εμπορικής σκόνης και της νανοσκόνης (σε ποσοστό 1%-20% επί της εμπορικής σκόνης).

Η ανάμειξη της συμβατικής σκόνης (α-αλούμινας A115-25 της VAW-Nabaltec) με την νανοσκόνη (γ-αλούμινα όπως και στη μέθοδο A) σε αυτή την περίπτωση γίνεται με υγρή συλλειοτρίβηση των δύο υλικών. Η επιλογή της μεθόδου αυτής στηρίζεται στην αναμενόμενη καλύτερη διασπορά της νανοφάσης στην σκόνη αλουμίνας.

Όσον αφορά την δημιουργία του κατάλληλου πολφού για την πραγματοποίηση της υγρής λειοτρίβησης δοκιμάσθηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις στερεών (70%-75% και 80% μίγμα στερεών) και επιλέχτηκε ο πολφός με 80% στερεά επειδή περιείχε τη μικρότερη ποσότητα νερού και ήταν ευκολότερη η μορφοποίηση του στο αναμεικτήριο. Για τη σταθεροποίηση του αιωρήματος προστέθηκαν διαφορετικές ποσότητες διασπορέα (0,5-0,6-0,7 έως και 1,5 % κ.β.) και από τη μέτρηση του

ρυθμού καταβύθισης σε δοκιμαστικούς σωλήνες για 24 ώρες επιλέχθηκε ο πολφός με 80% κ. στερεά, 20% κ.β. νερό και 1% κ.β. διασπορέα. Η συγκεκριμένη συγκέντρωση εφαρμόστηκε σε όλες τις ανάμειξης της συγκεκριμένης μεθόδου.

Η υγρή λειοτρίβηση του μίγματος (συμβατικής αλούμινας-νανοσωματδίων) πραγματοποιήθηκε σε πλαστικά δοχεία χωρητικότητας 1 L, με σφαίρες λειοτρίβησης αλουμίνας διαμέτρου 8 mm και είχε διάρκεια 2 ώρες. Το προκύπτον αιώρημα αποτελεί τη τροφοδοσία για την διαδικασία της ανάμειξης που ακολουθεί.

Γ. Με απλή ανάμειξη της εμπορικής σκόνης και αιωρήματος της νανοσκόνης (sol) (σε ποσοστό 1%-15% επί της εμπορικής σκόνης).

Η ενίσχυση της δομής πραγματοποιείται με την ανάμειξη αιωρήματος βαιμίτη (sol) με τη συμβατική σκόνη αλουμίνας (α-αλούμινας A115-25 της VAW-Nabaltec) σε ποσοστό που κυμαίνονταν από 1% έως 20% επί της συμβατικής σκόνης. Ο βιαμίτης προκύπτει βάσει τη μοριακής αναλογίας. (Al(NO₃)₃/H₂O/NH₃ = 1/66/3,2

Μετά το πέρας της σύνθεσης του αιωρήματος βαιμίτη προστίθεται η συμβατική σκόνη αλουμίνας με συνεχή ανάδευση (300 στροφές/λεπτό, Power-Visc, IKA). Η ανάδευση διαρκεί μια ώρα . Ο υπολογισμός της απαιτουμένης ποσότητας των αντιδραστηρίων για το προσδιορισμό του ποσοστού βαιμίτη βασίζεται στη στοιχειομετρία της μοριακής αναλογίας και περιγράφεται στο Παράρτημα. Το παραγόμενο αιώρημα ψήνεται στους 350 °C, για την απομάκρυνση της εναπομένουσας ποσότητας NH₄NO₃. Η ποσότητα αυτή που δημιουργείται στο στάδιο της σύνθεσης των νανοσωματιδίων, φαίνεται ότι δημιουργεί ατέλειες στη δομή του κεραμικού. Τέλος, για την εξάλειψη των συσσωματωμάτων πραγματοποιείται ξηρή λειοτρίβηση του μίγματος σε πλανητικό μύλο (Fritchz, Pulverizette, 30g, 5 λεπτά) και ακολουθεί η ανάμιξη στο εργαστηριακό αναμεικτήριο.

Δ. Με απλή ανάμειξη της εμπορικής σκόνης και αιωρήματος της νανοσκόνης (sol) (σε ποσοστό 1%-20% επί της συμβατικής σκόνης) ακολουθούμενη από μορφοποίηση του παραγόμενου αιωρήματος με την τεχνική της ξήρανσης δια ψεκασμού (spray-drying).

Η πειραματική διαδικασία μέχρι τη στιγμή σχηματισμού του αιωρήματος είναι ίδια με την προηγούμενη μέθοδο (γ). Μετά τη δημιουργία των μιγμάτων ακολουθεί η διαδικασία της ξήρανσης δια ψεκασμού. Για την εφαρμογή της μεθόδου, απαιτείται η παρασκευή σταθερών αιωρημάτων της προς ξήρανσης κόνεως. Η σταθεροποίηση πραγματοποιήθηκε αρχικά με τη μελέτη διαφορετικών συγκεντρώσεων στερεών και την οπτική παρατήρηση της καταβύθισης, μετά από 24 ώρες. Σταθερότερο ήταν το αιώρημα με 60% κ.β. στερεά. Στη συνέχεια, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία αλλά με διαφορετικές συγκεντρώσεις διασπορέα (Darvan, C). Τελικά, επιλέχθηκε το αιώρημα με 60% κ.β.στερεά (συμβατική αλουμίνα-νανοσωματίδια) 40% κ.β. νερό και 1% κ.β. διασπορέα. Για όλες τις μελετώμενες αναμείξεις χρησιμοποιήθηκε η ίδια αναλογία για την τροφοδοσία του ξηραντήρα. Τα μίγματα που προκύπτουν διοχετεύονται στη συσκευή (Mini Spray Dryer, B-290, Buchi) και επιλέγονται οι ακόλουθες συνθήκες :

- Ρυθμός τροφοδοσίας : 20%-30%
- Θερμοκρασία εισόδου: 150 °C
- Θερμοκρασία εξόδου: 100 °C
- Πίεση : 8 bar

Από τη ξήρανση προκύπτουν δυο κλάσματα: το χονδρόκοκκο που λαμβάνεται από τον κυκλώνα και το λεπτόκοκκο από το δοχείο στην έξοδο του συστήματος (Σχήμα 5.1)



Σχήμα 5.1. Ξηραντήρας δια ψεκασμού (Buci, B-290)

Οι συνθέσεις που μελετήθηκαν συνολικά με τη συμμετοχή των νανοσωματιδίων περιγράφονται συνοπτικά στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7 Σύνθεση κεραμικών μαζών με την προσθήκη νανοσωματιδίων

ΜΙΓΜΑ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΚΟΝΕΩΝ	ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ
α- Al ₂ O ₃ (115-25)	AL
Απλή ανάμειξη της εμπορικής σκόνης α-Al ₂ O ₃ (115-25) και της νανοσκόνης γ- Al ₂ O ₃	ALSG
Υγρή λειοτρίβηση της εμπορικής σκόνης α-Al ₂ O ₃ (115-25) και της νανοσκόνης γ- Al ₂ O ₃	ALBM
Απλή ανάμειξη της εμπορικής σκόνης α-Al ₂ O3 (115-25) και του αιωρήματος βαιμίτη	ALSOL
Απλή ανάμειξη της εμπορικής σκόνης α-Al ₂ O ₃ (115-25) και του αιωρήματος	ALSD

βαιμίτη και μορφοποίηση με ξήρανση δια ψεκασμού	
Ποσοστά νανωσωματιδίων	0-2%-4%-6%-8%-10%-15%- 20%κ.β. επί της συμβατικής

5.3.3 Δημιουργία κεραμικών μαζών

Το στάδιο της δημιουργίας των κατάλληλων συνθέσων ακολουθείται από το σχηματισμό των εύπλαστων μαζών στο αναμεικτήριο τύπου Z-blade του εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου (Σχήμα 5.2). Το αναμεικτήριο αποτελείται αποτελείται από δύο κοχλίες που έχουν τη μορφή Z, διευκολύνοντας κατά αυτό τον τρόπο τη μορφοποίηση των μαζών. Στην έξοδο του συνδέεται με αντλία κενού για την απομάκρυνση του αέρα που είναι εγκλωβισμένος στις εύπλαστες μάζες. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη γιατί η παρουσία αέρα δημιουργεί ατέλειες στη δομή κατά το στάδιο της εξώθησης που ακολουθεί.



Σχήμα 5.2. Αναμεικτήριο τύπου Z-Blade

Αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής:

- Ζύγιση σε ζυγό ακριβείας εκατοστού των κόνεων και των πρόσθετων μορφοποίησης (συνδέτες, διασπορείς, λιπαντικό). Η τυπική σύσταση των αναμίξεων που πραγματοποιήθηκαν φαίνεται στον Πίνακα 5.8, ενώ αναλυτικά οι ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στο Παράρτημα.
- Προσθήκη των ξηρών πρώτων υλών στο αναμεικτήριο και ανάμιξη τους για 10 λεπτά.
- 3. Προσθήκη του διασπορέα μέσα στο νερό και ανάδευση του για 2 λεπτά.
- Προσθήκη της υγρής φάσης στο αναμεικτήριο μέχρι τη δημιουργία εύπλαστης μάζας.
- Εφαρμογή κενού για χρόνο 15 λεπτών για την απομάκρυνση των φυσαλίδων αέρα.

Πρώτη Ύλη	Ποσοστό κ.β. επί των κεραμικών κόνεων
Κεραμικές Κόνεις	
Νανοσωματίδια	2%-4%-6%-8%-10%-15%-20%
Μεθυλοκυτταρίνη	6%-10%
Darvan C	0,5%-2%
Στεατικό νάτριο	0,5%-1%
Νερό	20%-35%
Οργανικό φορτίο 100,200 450μm	30%

Πίνακας 5.8. Τυπική σύσταση των αναμίζεων που χρησιμοποιήθηκαν για τα σχηματισμό εύπλαστων κεραμικών μαζών.

5.3.4 Εξώθηση

Η εξώθηση πραγματοποιήθηκε στον εξωθητή εμβολικού τύπου του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου (Σχήμα 5.3).

Ο εξωθητής αποτελείται από κυλινδρικό δοχείο εσωτερικής διαμέτρου 10 cm και μήκους 30 cm στο οποίο τοποθετείται η εύπλαστη μάζα. Η απαερίωση του δοχείου γίνεται με αντλία κενού που συνδέεται με το σύστημα. Στο ένα άκρο του εξωθητή προσαρμόζεται κωνική κεφαλή στην οποία βιδώνει η προς χρήση μήτρα. Στην άλλη πλευρά κινείται το έμβολο που κινεί τη μάζα με τη βοήθεια υδραυλικού συστήματος. Η ονομαστική πίεση λειτουργίας του εμβόλου φτάνει τα 400 bar.

Οι μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν για την εξώθηση διέφεραν ανάλογα με την εφαρμογή. Αναλυτικά, παρασκευάστηκαν επίπεδα υποστρώματα σε μορφή δίσκου διαμέτρου ø53 mm, και 28 mm για τη μελέτη των μεμβρανών μικροδιήθησης και υπερδιήθησης. Για τη μελέτη απομάκρυνσης των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων παρασκευάστηκαν υποστρώματα κυψελοειδούς δομής 52 καναλιών. Τέλος, για την μέτρηση των αντοχών σε κάμψη παρασκευάστηκαν ράβδοι μήκους 14 cm.



Σχήμα 5.3. Εζωθητής εμβολικού τύπου



Σχήμα 5.4. Κεραμικά υποστρώματα κυψελοειδούς μορφής

5.3.5 Ξήρανση

Μετά τη μορφοποίηση ακολουθεί η διαδικασία της ξήρανσης για την απομάκρυνση της υγρασίας. Η μελέτη των συνθηκών ξήρανσης έχει ως στόχο την εύρεση του κατάλληλου ρυθμού υγρασίας, έτσι ώστε καθόλη τη διάρκεια της ξήρανσης ο ρυθμός της επιφανειακής εξάτμισης να είναι μικρότερος από το ρυθμό της διάχυσης. Η επίτευξη του επιθυμητού ρυθμού ελέγχεται με τη θερμοκρασία, το ρυθμό ανόδου και το χρόνο παραμονής. Μετά από δοκιμές, η μελέτη της ξήρανσης περιελάμβανε τα ακόλουθα στάδια:

 Τα δοκίμια αρχικά τοποθετούνται 8 ώρες σε κυλιόμενα ράουλα για τη διατήρηση του σχήματος τους. Για την αποφυγή δημιουργίας ατελειών καλύπτονται με πλαστική μεμβράνη που φέρει υποδοχές για την έξοδο του αέρα. Πραγματοποιείται μέτρηση του βάρους και των διαστάσεων.

- 2) Ακολουθεί η ξήρανση μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο μικροκυμάτων (ισχύς 100 MHz, χρόνος 1 λεπτό). Η ξήρανση στα μικροκύματα επιτυγχάνει ομοιόμορφη απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στη περίπτωση των υποστρωμάτων κυψελοειδούς μορφής.
- Τέλος, τα δοκίμια τοποθετούνται στο πυριαντήριο (ELF 11/6 Carbolite,) και ξηραίνονται με ρυθμό 0,1 °C/min μέχρι τους 110 °C όπου και παραμένουν για 2 ώρες.



Σχήμα 5.5 α) Ράουλα διαμόρφωσης σχήματος, β) Ξήρανση ράβδων στο πυριαντήριο

5.3.6 Έψηση

Η έψηση των μορφοποιημένων δοκιμίων πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρικό κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου (Nabertherm LHT80). Η επιλογή των συνθηκών έψησης βασίστηκε στα αποτελέσματα της διαστολομετρίας των ωμών κεραμικών μαζών.

Όλα τα δοκίμια ψήθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (1500 °C -1550 °C και 1600 °C, για την διερεύνηση της επίδρασης των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης στη πορώδη δομή και τις μηχανικές ιδιότητες. Ο ρυθμός θέρμανσης διατηρήθηκε ο ίδιος για την πλειοψηφία των κεραμικών (ρυθμός ανόδου 5 °C/min, ρυθμός ψύξης 10 °C/min). Εξαίρεση αποτελούν τα κεραμικά που περιέχουν οργανικά φορτία τα οποία λόγω των μεγάλων συρρικνώσεων επιλέχθηκε μικρότερος ρυθμός ανόδου (ρυθμός ανόδου 3 °C/min). Ο χρόνος παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία για όλα τα πειράματα είναι 2 ώρες.

5.4 ΜΕΛΕΤΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Ως φορείς υποδοχείς της μεμβράνης χρησιμοποιήθηκαν όλα τα υποστρώματα (ALSG,ALBM,ALSLOL,ALSD) που ενισχύθηκαν με νανοσωματίδια και είχαν πυροσυσσωματωθεί στους 1500°C. Τα κεραμικά είχαν μορφή δισκίων διαμέτρου 53 mm.

Τα στάδια που απαιτούνται για τη σύνθεση μικροπορώδους μεμβράνης παρουσιάζονται περιλαμβάνουν τη Παρασκευή του βέλτιστου αιωρήματος, την

εμβάπτισή του και τέλος τη ξήρανση και την έψηση για το σχηματισμό της μεμβράνης.

5.4.1 Παρασκευή βέλτιστου αιωρήματος κόνεως γ-αλουμίνας

Η σκόνη που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία αιωρήματος προς εμποτισμό ήταν γ αλούμινα με μέσο μέγεθος κόκκων 2 μm (AKP30, Sumitomo). Για τη σταθεροποίηση των υδατικών αιωρημάτων χρησιμοποιήθηκε ο διασπορέας Darvan C. (Vanderbilt). Οι παράμετροι που μελετήθηκαν είναι η περιεκτικότητά τους σε στερεή φάση και οι ρεολογικές τους ιδιότητες. Αναφορικά με την περιεκτικότητα σε στερεά, η συγκέντρωση που επιλέχθηκε είναι 60% κ.β. σκόνη και 40% H₂O. Η επιλογή αυτή είναι αποτέλεσμα μελέτης του ρυθμού καταβύθισης τριών διαφορετικών περιεκτικοτήτων σε στερεά.

Η εύρεση του βέλτιστου αιωρήματος εμπεριέχει και την μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων δηλαδή του ιξώδους (M350a, Grace Instruments) και του ζ- δυναμικού (Micromeritics). Για το σκοπό αυτό προετοιμάζονται αιωρήματα με σταθερή συγκέντρωση στερεών (60% κ.β.) και διαφορετικές συγκεντρώσεις διασπορέα (0,5%-1%-1,5%-2%-2,5%) και ακολουθεί υγρή λειοτρίβησή τους για 2 ώρες για την εξάλειψη των συσσωματωμάτων.

Από το χαρακτηρισμό των αιωρημάτων επιλέγεται αυτό που παρουσιάζει την ελάχιστη τιμή ιξώδους και τη μέγιστη τιμή του ζ-δυναμικού. Το αιώρημα που επιλέχθηκε περιείχε 60% κ.β. στερεά, 40% κ.β. νερό και 0,7 % κ.β. διασπορέα. (Σχήμα 5.6)



Σχήμα 5.6. Καμπύλη βέλτιστης συγκέντρωσης διασπορέα του αιωρήματος κεραμικής κόνεως γ-αλουμίνας

5.4.2 Εμβάπτιση του βέλτιστου αιωρήματος

Η δημιουργία της μεμβράνης γίνεται με την τεχνική της εμβάπτισης αιωρήματος (dipcoating) και περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Το βέλτιστο αιώρημα τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως και αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα για τη διατήρηση της ομοιογένειας και την απομάκρυνση των φυσαλίδων αέρα που έχουν δημιουργηθεί στο στάδιο της υγρής λειοτρίβησης.
- 2. Τα υπό μελέτη υποστρώματα εμβαπτίζονται στο αιώρημα με μεταλλική λαβίδα. Ο χρόνος εμβάπτισης είναι μια σημαντική παράμετρος και συνδέεται με τα τελικά χαρακτηριστικά της επικάλυψης. Μετά από δοκιμές t=30 sec, 1 λεπτό και 1,5 λεπτού επιλέχθηκε χρόνος εμβάπτισης ίσος 30 δευτερόλεπτα. Η επιλογή στηρίζεται στο γεγονός ότι οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής δημιουργούσαν ανομοιομορφία στην επιφάνεια της επικάλυψης.

Το πάχος της επικάλυψης που τελικά προκύπτει είναι συνάρτηση των συνθηκών εμβάπτισης και των ρεολογικών χαρακτηριστικών του αιωρήματος.



Σχήμα 5.7. Τεχνική εμβάπτισης (dip-coating)

5.4.3 Ξήρανση

Η ξήρανση των εμποτισμένων δοκιμίων πραγματοποιείται ως εξής:

- 1) Παραμονή σε ξηραντήρα για 24 ώρες
- 2) Τοποθέτηση στο πυριαντήριο (ELF 11/6 Carbolite) και ξήρανση στους 110 °C με ρυθμό 0,1 °C/min. Παραμονή στη μέγιστη θερμοκρασία για 2 ώρες.

5.4.4 Έψηση

Η έψηση των μεμβρανών πραγματοποιήθηκε στον ηλεκτρικό κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών (LHT/80, Nabertherm). Η έψηση έγινε για όλες τις μεμβράνες στους 600 °C με ρυθμό ανόδου 5 °C/min και ρυθμό ψύξης 10 °C/min. Ο χρόνος παραμονής στη θερμοκρασία είναι 2 ώρες.

5.4.4 Προσδιορισμός φόρτισης

Η φόρτιση των εμποτισμένων δοκιμίων περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

Τελική φόρτιση %=
$$\frac{B_1 - B_O}{B_O}$$

Όπου:

 B_1 : βάρος του δοκιμίου πριν την εμβάπτιση (gr)

 B_0 : βάρος του δοκιμίου μετά την έψηση (gr)

Για τον προσδιορισμό της φόρτισης μετρούνται δυο μεμβράνες και προσδιορίζεται το σφάλμα της μέτρησης.

5.5 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ (ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ / ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ) ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

Στο στάδιο αυτό μελετήθηκε η ικανότητα εφαρμογής κεραμικών υποστρωμάτων α αλουμίνας για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων από το νερό. Η διηθητική ικανότητα των κεραμικών ενισχύεται με την προσθήκη κατάλληλα τροποποιημένων δενδριτικών πολυμερών. Τα πολυμερή υμένια έχουν την ιδιότητα νανοσπόγγων και μπορούν να εγκλειστούν σε αυτά λιπόφιλες ενώσεις.

Η σύνθεση, η επικάλυψη και η μέτρηση της συγκέντρωσης των ρύπων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τη μεθοδολογία παρασκευής των δενδριμερών που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται σε επιλεγμένες δημοσιεύσεις και διπλώματα ευρεσιτεχνίας [94-98].

Τα υποστρώματα αλουμίνας που μελετήθηκαν είναι κυλινδρικής γεωμετρίας και κυψελοειδούς δομής (52 κανάλια, μήκος 25 mm, διάμετρος 25 mm). Η επιλογή βασίστηκε στις διαφορετικές τιμές του πορώδους και του μέγεθος πόρων που παρουσιάζουν. Οι συνθέσεις και τα πορώδη χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.9.

Υπόστρωμα	Μέσο μέγεθος πόρων (μm)	Πορώδες (%)	Ειδική επιφάνεια (m²/gr)
ALTAB45(80)- AL115(20) -30 org 100 (A)	5,3	62	3,48
ALTAB45 30 org 100 (B)	7,1	49	2,74
ALTAB45 (C)	3,5	31	2,24

Πίνακας 5.9. Χαρακτηριστικά κεραμικών υποστρωμάτων

Το υπερδιακλαδισμένο πολυμερές PEI-C8 χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη των υποστρωμάτων. Η διαδικασία της επικάλυψης και η μελέτη της διηθητικής ικανότητας περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- Εμποτισμός κεραμικών υποστρωμάτων: Τα κεραμικά υποστρώματα (A,B,C) εμβαπτίζονται σε διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης του πολυμερούς σε θερμοκρασία 60°C για 6 ώρες σε περιβάλλον αργού. Στη συνέχεια απομακρύνονται από το διάλυμα και ξεραίνονται υπό κενό. Σε όλες τις περιπτώσεις το ποσοστό εμποτισμού προκύπτει από τη διαφορά βάρους πριν και με τα τη διαδικασία της επικάλυψης και είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του πολυμερούς. Ακολουθεί χαρακτηρισμός της επικάλυψης και του υποστρώματος με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και μελέτη της κατανομής μεγέθους πόρων και του πορώδους με ποροσιμετρία Hg.
- 2. Μελέτη διηθητικής ικανότητας κεραμικών υποστρωμάτων- πολυμερικών υμενίων: Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα διήθησης αποτελείται από μια δεξαμενή εισροής νερού, αντλία HPLC και τη μεμβρανοθήκη. Το νερό περιέχει γνωστή συγκέντρωση ρυπαντών (αρχική συγκέντρωση 200 ppb) και η παροχή διατηρείται σταθερή και ίση με 2ml/min. Η μεμβρανοθήκη αποτελεί ιδιοκατασκευή από ανοξείδωτο ατσάλι, ειδικά προσαρμοσμένη στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των φίλτρων.



Σχήμα 5.8. Μεμβρανοθήκη

Το διάλυμα τροφοδοσίας ρέει με σταθερό ρυθμό διαμέσου των καναλιών του κεραμικού. Η έξοδος του συστήματος βρίσκεται στη μέση της μεμβρανοθήκης. Για να εξετασθούν απώλειες κατά τη διαδικασία, πραγματοποιούνται μετρήσεις της συγκέντρωσης του διαλύματος στην δεξαμενή, στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος.

Η συγκέντρωση των ρυπαντών (φαινανθρένιο, β-ναφθένιο) προσδιορίζεται με φασματοσκοπία φθορισμού (Spectrophotometer, LS-5B, Perkin Elmer). Το ποσοστό του ρύπου που απορροφάται υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

A%=
$$1 - \frac{C_e}{C_i}$$

Όπου,

Ce: η συγκέντρωση στην έξοδο του συστήματος

C_i: η συγκέντρωση στην είσοδο του συστήματος

Η διαδικασία της διήθησης σταματάει μετά από το πέρασμα 400 ml τροφοδοσίας.

5.6 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΚΑΙ Οργανικών ενώσεων από προσομοιωμένο αστικό λγμα

Στα πειράματα αυτής της ενότητας μελετήθηκαν τα κεραμικά υποστρώματα που παρακευάστηκαν με τη προσθήκη νανοσωματιδίων με τέσσερεις διαφορετικούς τρόπους ανάμειξης μετά την επικάλυψή τους μεμβρανη γ-αλουμίνας και προσδιορίσθηκε η κατακράτηση πρωτεϊνών και οργανικών ενώσεων από προσημειωμένο αστικό λύμα.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα υπερδιήθησης είναι το κελί Νο 8200 της Amicon (Σχήμα 5.9), που έχει σχεδιασθεί για τη διήθηση διαλυμάτων μακρομοριακών ενώσεων όγκου έως 200 ml. Η ενεργή επιφάνεια της μεμβράνης φτάνει τα 28,7 mm², ενώ η μέγιστη διάμετρος μεμβρανών που μπορεί να προσαρμοσθεί είναι 63,5 mm. Το κελί συνδέεται με φιάλη αέρα και εφαρμόζονται πιέσεις 0,5-1-1,5-2-2,5-3 και 3,5 bar.



Σχήμα 5.9:Κελί υπερδιήθησης Model 8200, Amicon

5.6.1 Χαρακτηριστικά διαλύματος τροφοδοσίας

Στα αστικά λύματα συγκαταλέγονται τα βιομηχανικά και οικιακά απόβλητα ενός οικισμού, καθώς και τα όμβρια ύδατα όταν στο σύστημα αποχέτευσης εισέρχονται και τα νερά της βροχής. Στα κυριότερα συστατικά τους περιλαμβάνονται οργανικές ουσίες (αιωρούμενα σωματίδια, εν διαλύσει), ανόργανες ουσίες , λιπίδια, έλαια και σε μικρά ποσοστά αέρια όπως το υδρόθειο, και η αμμωνία. Στον πίνακα 5.10 δίνονται τα βασικότερα χαρακτηριστικά των αστικών λυμάτων.

Παράμετρος ρύπανσης	Ποσότητα (gr/ημερ.κατανάλωση)	Συγκέντρωση (mg/l)
Ολικά Στερεά	115-170	680-1000
Πτητικά στερεά	65-85	380-500
Αιωρούμενα στερεά	35-50	200-290
BOD ₅	50-70	290-410
COD	115-125	680-730
Ολικό Άζωτο	6-17	35-100
Αμμωνία	1-3	6-18
Ολικός Φώσφορος	1-4	6-24

Πίνακας 5.10 Χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων [99]

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής γίνεται μελέτη των οργανικών ουσιών και ιδιαίτερα των πρωτεϊνών .Όσον αφορά τις οργανικές ενώσεις που συναντώνται στα αστικά λύματα οι κυριότερες είναι:

- 1. Οι πρωτεΐνες: αποτελούνται κυρίως από C, H,O,N και σε ελάχιστες ποσότητες S,P,Fe
- 2. Τα λίπη προέρχονται κατά κύριο λόγο από την ανθρώπινη τροφή
- 3. Υδρογονάνθρακες: Αποτελούνται από C,H,O

- Φαινόλες: Αποτελούν υδροξυπαράγωγα των αρωματικών υδρογονανθράκων και περιέχονται κυρίως σε βιομηχανικά απόβλητα (πετρελαιοειδών, ξύλου, χάρτου).
- 5. Εντομοκτόνα και φυτοφάρμακα: αποτελούν τοξικές ενώσεις ιδιαίτερα επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία.
- 6. Επιφανειακές ενεργές ουσίες: προέρχονται κυρίως από οικιακά λύματα (συστατικά απορρυπαντικών). Δε διασπώνται από μικροοργανισμούς.

Με σκοπό τη προστασία του περιβάλλοντος έχουν θεσπιστεί νομοθεσίες για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων, οι οποίες αφορούν τη συλλογή, την επεξεργασία και τη διάθεσή τους. Η λεπτομερής ανάλυση της επεξεργασίας των αστικών λυμάτων αποτελεί εξειδικευμένο θέμα που δεν είναι αντικείμενο της διδακτορικής διατριβής. Στόχος αποτελεί η μελέτη απομάκρυνσης πρωτεϊνών και οργανικών ενώσεων μέσω των κεραμικών.

5.6.2 Προσομοίωση αστικών λυμάτων με διάλυμα ορού γάλακτος

Η τυπική σύσταση των αστικών λυμάτων εμπεριέχει 40%-60% πρωτεΐνες, 25%-50% υδρογονάνθρακες και περίπου 10% λίπη. Δεδομένης της σύστασης το προσημειωμένο θρεπτικό συμπύκνωμα που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο αποτελείται από ορό γάλακτος σαν πηγή Ν, C, σακχαρόζη ως πηγή υδατάνθρακα, οξικό οξύ ως πηγή C που καταναλώνουν οι αναερόβιοι μικροοργανισμοί, φωσφορικά και ουρία ως πηγή Ν. Σε ογκομετρική φιάλη 1 L οι ακριβείς ποσότητες που χρησιμοποιούνται παρατίθενται στον Πίνακα 5.11.

Συστατικό	Σύσταση
Ορός γάλακτος	100 ml
Ζάχαρη	2 gr
Οξικό οξύ	1 ml
Δισόξινο/Οξινο φωσφορικό κάλιο	0,5gr/0,5gr
Ουρία	0,5 gr
Ολικό Άζωτο	6-17
Αμμωνία	1-3
Ολικός Φώσφορος	1-4

Πίνακας 5.11 Προσομειωμένο αστικό λύμα

Χρησιμοποιήθηκε ορός γάλακτος καθώς η σύστασή του προσεγγίζει τη σύσταση των αστικών λυμάτων. Δεδομένου ότι η σύσταση των λυμάτων καθορίζεται από την ανθρώπινη διατροφή και το γάλα είναι η ουσία που περιέχει τη πλειοψηφία των οργανικών που προσλαμβάνει ο άνθρωπος, γίνεται κατανοητό ότι η επεξεργασία του ορού γάλακτος μπορεί να προσομειώσει την επεξεργασία των αποβλήτων.

Ο ορός γάλακτος είναι το θολό υποκίτρινο υγρό που παραμένει μετά την απομάκρυνση του λίπους και της καζεΐνης από το γάλα. Βάσει της μεθόδου

παραγωγής του γάλακτος ο ορός χαρακτηρίζεται ως γλυκός και όξινος. Ο γλυκός αποτελεί παραπροϊόν της διαδικασίας τυροκόμισης και προκύπτει από την πήξη του γάλακτος με πυτιά, ενώ ο όξινος προκύπτει κατά τη παρασκευή της καζεΐνης μετά την οξίνιση του γάλακτος με οξέα [100]. Όσον αφορά τη σύσταση ο γλυκός είναι πλουσιότερος σε λακτόζη, ενώ ο όξινος έχει περισσότερη τέφρα και λιγότερες πρωτεΐνες.

Η μέση τυπική σύσταση των δυο μορφών ορού γάλακτος παρουσιάζεται στον πίνακα 5.12. Όπως προκύπτει, οι κυριότερες διαφορές εντοπίζονται στη συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος, στο κλάσμα πρωτεϊνών και στο μεταλλικό περιεχόμενο.

Συστατικό	Γλυκός ορός	Όξινος ορός
Ολικά Στερεά	6,5	6,4
Λακτόζη	4,9	4,8
Πρωτεΐνη	0.55	0,55
Ασβέστιο	0,12	0,043
Φωσφορικό άλας	0,065	0,04
Γαλακτικό οξύ	0,4	0,05
Χλωριούχο άλας	0,11	0,11
Νερό	93,5%	93,6
NPN	0,18	0,18

Πίνακας 5.12 Τυπική σύσταση γλυκού και όζινου ορού γάλακτος [101]

Ο ορός γάλακτος περιέχει διάφορα θρεπτικά συστατικά όπως πρωτεΐνες, γαλακτοσάκχαρα και υδροδιαλυτές πρωτεΐνες. Τα κυριότερα πρωτεϊνικά συστατικά του είναι η γαλακτολβουμίνη και η γαλακτογλοβουλίνη. Η γαλακτογλοβουμίνη παράγεται από την εξαλάτωση του ορού γάλακτος με θειικό μαγνήσιο, ενώ η γαλακτογλοβουμίνη βρίσκεται σε ελάχιστα ποσοστά στο γάλα. Επίσης σε μικρότερα ποσοστά εντοπίζεται η φοαλβουμίνη, η γαλακτοπεροξειδάση και η λακτοφερίνη, καθώς και πεπτίδια που προέρχονται από την υδρόλυση των καζεινών (Πίνακας 5.13).

Πρωτεΐνη	Συγκέντρωση (mg/l)	Μοριακό βάρος
α-λακταλβουμίνη	2,7	18 362
β-λακτογλοβουλίνη	1,2	14147
Ανοσογλοβουλίνες	0,65	15000-1000000
Οροαλβουμίνη	0,4	65000
Λακτοφερρίνη	0,1	78000
Γαλακτοπεροξειδάση	0,02	89000
Γλυκομακροπεπτίδιο		7000

Πίνακας 5.13: Κυριότερες πρωτεΐνες του ορού γάλακτος [102]

Η ετήσια παραγωγή ορού γάλακτος στην Ελλάδα ανέρχεται στους 700000 τόνους και το μεγαλύτερο ποσοστό του απορρίπτεται ως απόβλητο [100]. Το κυριότερο πρόβλημα που παρουσιάζει η διάθεση του ορού γάλακτος είναι το υψηλό οργανικό φορτίο που φτάνει τα 35000-55000 mgO₂/l ορού γάλακτος και η υψηλή τιμή του COD που προσεγγίζει τα 60000-80000 ppm. Αξιολογώντας τα παραπάνω, είναι σημαντική η εύρεση μεθόδων επεξεργασίας του ορού για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων μικροοργανισμών και για την ανάκτηση πολύτιμων θρεπτικών συστατικών. Οι κεραμικές μεμβράνες που παρασκευάστηκαν με την ενίσχυση των νανοσωματιδίων φαίνεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επεξεργασία του ορού καθώς παρουσίασαν σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης των πρωτεϊνών και συνέβαλαν στη μείωση του οργανικού φορτίου.

5.6.3 Προσδιορισμός χαρακτηριστικών ροής των μεμβρανών υπερδιήθησης

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για τη μέτρηση των χαρακτηριστικών της ροής των μεμβρανών υπερδιήθησης περιλαμβάνει δυο βασικά στάδια. Πρώτα το προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της ροής των μεμβρανών και την εύρεση των παρεμποδιστικών φαινομένων και δεύτερον τη μελέτη κατακράτησης πρωτεϊνών και οργανικών ενώσεων από το διάλυμα τροφοδοσίας.

Αρχικά χρησιμοποιήθηκε καθαρό νερό ως τροφοδοσία και μελετήθηκε ο χρόνος που απαιτήθηκε για τη διέλευση συγκριμένης ποσότητας (100 ml) και υπό καθορισμένη πίεση από τη μεμβράνη. Οι πιέσεις που επιλέχθηκαν ήταν 0,5-1-1,5-2-2,5 bar. Για κάθε πίεση έγινε εξέταση δύο κεραμικών.

Α.Μέτρηση ροής καθαρού νερού

Η ροή υπολογίστηκε από τη ποσότητα (ml) του νερού ανά μονάδα χρόνου και για το καθαρό νερό συμβολίζεται J_{WA} Οι μονάδες μέτρησης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν (LMH).

Βάσει των τιμών της ροής J_{WA} κατασκευάζεται διάγραμμα ροής-πίεσης από την κλίση του οποίου προσδιορίζεται η διαπερατότητα του νερού. Η ροή του νερού μετράται και μετά τη χρήση του διαλύματος για να διευκρινιστεί αν μειώνεται η απόδοση της μεμβράνης

Η διαπερατότητα σύμφωνα με τη θεωρία ορίζεται ως η ροή διαμέσου της μεμβράνης ανά μονάδα δρώσας δύναμης προκύπτει από την εξίσωση του Darcy:

$$J_W = L_V \Delta P.$$

Όπου,

 $J_W\!\!:$ η roú tou kabaroú neroú

 ΔP : η δρώσα δύναμη για τη μεταφορά του νερού, η διαφορά πίεσης μεταξύ των δυο πλευρών της μεμβράνης

 $L_{v:::}\eta$ diaperatótyta tou neroú.

Β. Επίπτωση παρεμποδιστικών φαινομένων στη ροή καθαρού νερού

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ροή του νερού μετράται και μετά τη χρήση του διαλύματος για το καθορισμό της κατάστασης της μεμβράνης. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για τη ροή του διαλύματος και του νερού είναι ίδια με την αρχική ροή του νερού.

Τα μεγέθη που υπολογίζονται πειραματικά στο στάδιο αυτό είναι ο βαθμός ανάκτησης του καθαρού νερού και η σχετική μείωση της ροής .

Ο βαθμός ανάκτησης υπολογίζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$FR_{PWF} \% \frac{J_{WF}}{J_{WO}}$$
 (Flux Recovery).

Όπου,

 $J_{\rm WF}$: η τελική ροή του νερού (LMH), $J_{\rm WO}$: η ροή του νερού αρχικά (LMH)

Στις περιπτώσεις που το ποσοστό ανάκτησης είναι μικρό τότε πιθανώς εμφανίζονται φαινόμενα παρεμπόδισης της ροής της μεμβράνης. Σε αυτές τις περιπτώσεις πραγματοποιήθηκε καθαρισμός με ρεύμα αζώτου και επανάληψη της διαδικασίας.

Γ. Μέτρηση ροής διαλύματος

Η σχετική μείωση της ροής του διαλύματος υπολογίσθηκε από τις πειραματικές τιμές της ροής του διαλύματος και του αρχικού νερού σύμφωνα με τη σχέση:

$$RF\% = 1 - \frac{J_S}{J_{WF}}$$
 (Relative Flux).

Όπου,

 $J_{\rm WS}$: η ροή του διαλύματος (LMH), $J_{\rm WF}$: η ροή του νερού μετά το διάλυμα (LMH)

Δ. Προσδιορισμός του βαθμού συγκράτησης

Ο βαθμός απόρριψης ή συγκράτησης της μεμβράνης περιγράφεται μαθηματικά από την ακόλουθη σχέση:

$$R(\%) = \frac{C_F - C_P}{C_F}.$$

Όπου,

Για τον έλεγχο της διηθητικής ικανότητας των κεραμικών μεμβρανών υπολογίστηκε ο βαθμός συγκράτησης των πρωτεϊνών, των μικρομοριακών ενώσεων και των μεγαλομορίων του θρεπτικού συμπυκνώματος σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

$$R_{protein} = \frac{C_{protein}^{F} - C_{protein}^{P}}{C_{protein}^{F}},$$
$$R_{COD} = \frac{(COD)_{F} - (COD)_{P}}{(COD)_{F}}$$

Για την εκτίμηση της συγκέντρωσης των μικρομοριακών ενώσεων από τις μεμβράνες και κατ επέκταση της κατακράτησής τους χρησιμοποιήθηκε η σύσταση του θρεπτικού συμπυκνώματος και υπολογίσθηκαν τα ισοζύγια μάζας για τις πρωτεΐνες, τα σάκχαρα και τα οργανικά. Αναλυτικά ο τρόπος υπολογισμού παρουσιάζεται στο Παράρτημα.

Από ισοζύγιο προκύπτει και ο βαθμός συγκράτησης των μικρομοριακών ενώσεων

$$R_{micromolecules} = \frac{R_{COD}(COD)_F - R_{protein} C_{protein}^F}{C_{micromolecules}^F}.$$

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για το προσδιορισμό των παραπάνω συγκεντρώσεων περιλαμβάνει τη μέτρηση των πρωτεϊνών και του COD.

Η συγκέντρωση των πρωτεϊνών προσδιορίζεται από την πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης καζεΐνης (Παράρτημα). Μετρήθηκε η απορρόφηση διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης καζεΐνης με φασματοφωτόμετρο στα 280 nm με κυψελίδες χαλαζία.

Διηθήματα συλλέγονται από όλες τις πιέσεις και μετράται η απορρόφηση που παρουσιάζουν. Σε περιπτώσεις που οι τιμές της απορρόφησης είναι εκτός ορίων ανιχνευσιμότητας του οργάνου πραγματοποιείται αραίωση των διαλυμάτων. Βάσει της καμπύλης βαθμονόμησης υπολογίζεται η συγκέντρωση(mg/l) σε πρωτεΐνες για κάθε μεμβράνη και κάθε τιμή πίεσης.

Ο προσδιορισμός του COD ομοίως έγινε για όλες τις μεμβράνες, βάσει της ακόλουθης διαδικασίας:

- Σε αντιδραστήριο τύπου ΗΙ93754Β-25Μ μέτρησης του COD τοποθετήθηκαν 0,2 ml διαλύματος
- Στη συνέχεια τοποθετούνται σε θερμαντικό σώμα (Hanna Instruments) στους 150°C για δυο ώρες για τη διαδικασία της χώνευσης
- Τα δείγματα τέλος τοποθετούνται στη φωτομετρική συσκευή μέτρησης του COD (Multiparameter Bench, Photometer, Hanna Instr) όπου και προσδιορίζεται απευθείας η συγκέντρωσή τους (mg/l)

Ε. Προσδιορισμός της καμπύλης cut -off

Η καμπύλη cut-off προκύπτει από την απεικόνιση του βαθμού συγκράτησης συναρτήσει του μοριακού βάρους. Για τον καλύτερο χαρακτηρισμό των μεμβρανών προσδιορίστηκε επιπλέον και ο βαθμός συγκράτησης ενώσεων αυστηρά καθορισμένου μοριακού βάρους όπως είναι οι πουλαιθυλενογλυκόλες. (PEG2000).

Για τον υπολογισμό του βαθμού συγκράτησης των διαλυμάτων PEG προηγήθηκε η ίδια διαδικασία με το θρεπτικό συμπύκνωμα δηλαδή μέτρηση της ροής σε σχέση με την πίεση και προσδιορισμός της συγκέντρωσης στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος .Στα πειράματα αυτά η αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων ήταν 5 gr/L

Έτσι, βάσει του βαθμού συγκράτησης των πρωτεϊνών του ορού γάλακτος, της καζεΐνης των μικρομοριακών ενώσεων και των διαλυμάτων PEG κατασκευάζεται διάγραμμα του βαθμού συγκράτησης συναρτήσει του μοριακού βάρους και ορίζεται το σημείο κοπής ως τα μικρότερου μοριακού βάρους σωματίδια που κατακρατούνται κατά 60% από τη μεμβράνη.

5.6.4 Μελέτη της διηθητικής ικανότητας κεραμικών υποστρωμάτων αλουμίνας για την απομάκρυνση φαινολών από απόνερα ελαιουργείων.

Σε αυτό το στάδιο της διατριβής πραγματοποιήθηκε διήθηση μετωπικής τροφοδοσίας (dead-end filtration) στη περιοχή της μικροδιήθησης για την επεξεργασία απόνερων ελαιουργείων. Τα κεραμικά υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν στη παρούσα μελέτη δίνονται στον Πίνακα 5.14. Η επιλογή των φίλτρων στηρίζεται στις διαφορετικές τιμές πορώδους και μεγέθους πόρων που παρουσιάζουν.

Κεραμικό	Μέσο μέγεθος πόρων (μm)	Πορώδες (%)
ALTAB45	43,2	1,95
AL115	47	1
ALSD	37	0,6

Πίνακας 5.14 Κεραμικά φίλτρα αλουμίνας

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα μικροδιήθησης περιλαμβάνει τη παροχή αερίου (φιάλη N₂) τη μεμβρανοθήκη και τον ογκομετρικό σωλήνα για τη συλλογή των διαλυμάτων. (Σχήμα 5. 10)



Σχήμα 5.10 Διάταξη πειραμάτων διήθησης

Τα υπό μελέτη διαλύματα (νερό, απόνερα,) εισάγονται με σύριγγα στο σύστημα και στη συνέχεια δημιουργείται υποπίεση για την απομάκρυνση των κενών αέρα. Το φίλτρο τυλίγεται με Teflon για τον έλεγχο διαρροής.

Τα απόνερα ελαιουργείων προέρχονται από το ελαιουργείο τριών φάσεων Στρατουδάκης που βρίσκεται στη περιοχή Περιβόλια του νομού Χανίων. Η συλλογή του δείγματος πραγματοποιήθηκε τον Απρίλιο και ακολούθησε κατάψυξη του στους - 25°C. Πριν τη χρήση του παρέμεινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 48 ώρες.

Τα δείγματα αρχικά επεξεργάζονταν ,με απλή διήθηση. Η διήθηση γίνονταν υπό κενό με διηθητικό χαρτί Whatman No1μέσα σε πορσελάνινη χοάνη.

Α. Προσδιορισμός χαρακτηριστικών ροής των κεραμικών φίλτρων

Για τη μελέτη των χαρακτηριστικών ροής των φίλτρων εξετάζονταν δύο φίλτρα. Η ροή του νερού και του διαλύματος μετρήθηκε συναρτήσει του χρόνου για χρονική διάρκεια διήθησης περίπου 80 λεπτών. Η διήθηση πραγματοποιήθηκε σε πιέσεις 0,5-1και 1,5 bar. Από το διάγραμμα της ροής του νερού συναρτήσει της υδραυλικής βαθμίδας υπολογίστηκε και η υδραυλική αγωγιμότητα των φίλτρων. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για το διάλυμα.

Β. Προσδιορισμός φαινομένων παρεμποδισμού της ροής

Τα φαινόμενα παρεμποδισμού της ροής υπολογίζονται βάσει των αποτελεσμάτων της ροής του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου για όλες τις πιέσεις καθώς και από τις τιμές της ανάκτησης ροής του καθαρού νερού. Για την αντιμετώπιση των φαινομένων που επηρεάζουν την απόδοση των φίλτρων δοκιμάσθηκε η χρήση ρεύματος αζώτου και η έψηση των φίλτρων στους 200°C. Μετά την διαδικασία της αναγέννησης πραγματοποιήθηκε διήθηση των απόνερων με διακοπτόμενη ροή για τα όλα τα φίλτρα Ακολούθησε εκ νέου μέτρηση της ροής , του βαθμού απόρριψης και του βαθμού ανάκτησης του καθαρού νερού.

Γ. Προσδιορισμός του βαθμού συγκράτησης φαινολών

Ο βαθμός απόρριψης των φαινολών περιγράφεται μαθηματικά από την ακόλουθη σχέση:

 $R(\%) = \frac{C_{PHF} - C_{PHP}}{C_F}$ όπου C_{PHF}, C_{PHP} οι συγκεντρώσεις των φαινολών στην

τροφοδοσία και το πέρασμα αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των φαινολών προσδιορίστηκε με φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού (UV-1240, Shimadzu) σε μήκος κύματος 280 nm. Σαν πρότυπο διάλυμα για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης χρησιμοποιήθηκε το γαλλικό οξύ. Μετρήθηκε η απορρόφηση διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης γαλλικού οξέος και δημιουργήθηκε η πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης (Παράρτημα), βάσει της οποίας προκύπτουν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων που συλλέγονται από τη διήθηση των απόνερων.

5.7 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

5.7.1 Κοκκομετρική ανάλυση με laser

Η κοκκομετρική ανάλυση των αρχικών κεραμικών κόνεων και των οργανικών φορτίσεων πραγματοποιήθηκε με ακτίνες laser. Με την μέθοδο αυτή μετράται η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας με όγκο ίσο με αυτόν του σωματιδίου (dv).. Το εύρος μέτρησης της μεθόδου είναι 50 - 0,1 μm, και αναφέρεται σε πολύ λεπτά σωματίδια που δεν υπολογίζονται εύκολα με τις γνωστές μεθόδους. Αντίθετα, στην γνωστή μέθοδο της απλής κοσκίνισης το εύρος μεγεθών που μπορεί να μετρηθεί κυμαίνεται μεταξύ 500000 και 75μm [103].

Η μεθοδολογία μέτρησης στηρίζεται στη διάθλαση των ακτίνων σε αιωρούμενα σωματίδια. Όταν η ακτίνα laser διέρχεται από το προς ανάλυση δείγμα σκεδάζεται σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με τον ανιχνευτή που βρίσκεται απέναντι. Το εύρος των γωνιών ποικίλλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων και την πυκνότητα που εξετάζονται. από το μέγεθος των σωματιδίων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις είναι το Mastersizer S της Malvern του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα κυριότερα τμήματα του οργάνου είναι:

- Πηγή laser, ως πηγή φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η ακτίνα laser είναι τύπου He-Ne (λ=0,63μm) και προσφέρει ακρίβεια και μικρότερο σήμα θορύβου από ότι οι ακτίνες laser μεγαλύτερου μήκους κύματος.
- Ανιχνευτής. Συνήθως υπάρχει ένα κομμάτι από φωτοευαίσθητη σιλικόνη με έναν αριθμό μη συνεχόμενων ανιχνευτών. Υπάρχει ένας βέλτιστος αριθμός ανιχνευτών, χωρίς να σημαίνει ότι μεγάλος αριθμός δηλώνει καλύτερη ανάλυση.

Οι κοκκομετρικές αναλύσεις που προέκυψαν με την μέθοδο με ακτίνες laser για να είναι αξιόπιστες πρέπει το δείγμα πριν αναλυθεί να έχει απαλλαχθεί από συσσωματώματα και όλο το υλικό να βρίσκεται σε πλήρη διασπορά. Η διασπορά επιτεύχθηκε με η χρήση διασπορέα, ενώ στα δείγματα που ήταν ιδιαίτερα έντονη η παρουσία συσσωματωμάτων(οι κόνεις που έχουν υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού) χρησιμοποιήθηκε αρχικά η συσκευή υπέρηχων. υπερήχων.

5.7.2 Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας (B.E.T).

Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε για τις νανοκόνεις αλουμίνας καθώς και για τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων. Ο προσδιορισμός έγινε με την μέθοδο της προσρόφησης αερίων (B.E.T.). Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Quantasorb της εταιρείας Quantachrome με μίγμα αερίων N-He.

Με βάση την μέθοδο B.E.T., η ειδική επιφάνεια μετρήθηκε από την προσρόφηση του μίγματος N-He πάνω από την επιφάνεια των κόκκων. Ο όγκος του προσροφώμενου αερίου που χρειάζεται για να σχηματισθεί ένα μόνο στρώμα μορίων πάνω στην

επιφάνεια του στερεού συμβολίζεται με Vm. Οι Brauner, Emmet και Teller (1938), έδωσαν τη παρακάτω εξίσωση που συνδέει τη πίεση και τον όγκο προσροφώμενου αερίου:

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{c-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Όπου V ο όγκος του αερίου που προσροφάται σε πίεση P και θερμοκρασία στην οποία η τάση ατμών του υγρού αερίου είναι Po και c=σταθερά.

Στη συνέχεια προβάλλεται το μέγεθος P/V (Po-P) συναρτήσει του P/Po και η ευθεία που προκύπτει τέμνει τον κατακόρυφο άξονα στο 1/VmC και έχει κλίση (C-1)/VmC. Από αυτά υπολογίζουμε τα Vm και C.

Από τα παραπάνω η ειδική επιφάνεια από την παρακάτω εξίσωση:

$$S_W = \frac{N \,\sigma V_m}{M_n W} \,.$$

Όπου :

N: ο αριθμός Avogardo=6,023.10²³ μόρια/mole.

σ: το εμβαδόν επιφανείας που καταλαμβάνει ένα μόριο προσροφώμενου αερίου (Για το άζωτο σ= 16.210^{-20} m²).

V_m: ο όγκος μονού στρώματος (ml)

*Μ*_n: γραμμομοριακός όγκος =22.410ml

W: βάρος δείγματος (gr).

5.7.3 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο XL SERIES, EDAX Analysis, της εταιρείας Philips του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου του Πολυτεχνείου του Freiberg. Το προς εξέταση δείγμα επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα χρυσού προκειμένου να καταστεί αγώγιμη η επιφάνειά του. Στη συνέχεια τοποθετείται σε θάλαμο όπου υπάρχει υψηλό κενό και βομβαρδίζεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων. Από το όργανο λαμβάνονται εικόνες με την βοήθεια των οποίων γίνονται οι οπτικές παρατηρήσεις του δείγματος.

Η βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope) είναι η σάρωση του δείγματος με μια δέσμη ηλεκτρονίων καλά εστιασμένη (σχήμα 5.11). Καθώς η δέσμη σαρώνει το δείγμα, ηλεκτρόνια ανακρούονται από αυτό και συγκεντρώνονται σε μια άνοδο συλλογής, που διατηρείται σε δυναμικό μερικές εκατοντάδες βολτ θετικότερο ως προς το δείγμα. Το ρεύμα στην άνοδο συλλογής ενισχύεται και χρησιμοποιείται για να διαμορφώσει τη δέσμη ηλεκτρονίων σε καθοδικό σωλήνα, ο οποίος σαρώνεται σε συγχρονισμό με τη δέσμη του μικροσκοπίου. Ο καθοδικός σωλήνας παρουσιάζει έτσι ένα πολύ μεγεθυμένο είδωλο του αντικειμένου.

Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται από την θερμιονική εκπομπή ενός νήματος βολφραμίου και επιταχύνεται από ένα ηλεκτρικό πεδίο με τάση από 5 – 30 kV. Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου και εισχωρεί σε ένα βάθος της τάξεως του 1μm προκαλεί την εκπομπή νέων ηλεκτρονίων, αλλά και ακτίνων – X από το δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από το δείγμα διακρίνονται σε δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered). Η κλασσική εικόνα που συνήθως λαμβάνεται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και βάσει της οποίας γίνεται η μελέτη των δειγμάτων σχηματίζεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και οι ακτίνες – X δίνουν πληροφορίες για τη χημική σύσταση του δείγματος.



Σχήμα 5.11. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Η πρόσκρουση ενός ηλεκτρονίου πάνω στα άτομα του δείγματος μπορεί να προκαλέσει την απομάκρυνση από αυτά εκατοντάδων δευτερογενών ηλεκτρονίων. Μόνο όμως όσα εκπέμπονται σε βάθος μικρότερο από 10nm από την επιφάνεια του υλικού διαφεύγουν στο κενό και μπορούν να ανιχνευθούν. Η ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων, που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος, εξαρτάται από την γωνία πρόσπτωσης του πρωτογενούς ηλεκτρονίου και είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι και η γωνία αυτή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι ακμές, οι γωνίες και οι καμπυλώσεις μιας τραχείας επιφάνειας να φαίνονται 'φωτεινότερες' από τα μέρη που είναι κάθετα στην προσπίπτουσα δέσμη, γι' αυτό και η χρησιμοποίηση των δευτερευόντων ηλεκτρονίων οδηγεί σε απεικόνιση του ανάγλυφου της επιφάνειας του δείγματος (Secondary Electron Image, SEI).

5.7.4 Μετρήσεις ιξώδους

Η μέτρηση του ιξώδους πραγματοποιήθηκε στα αιωρήματα κεραμικών κόνεων που γρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα δημιουργίας της επικάλυψης και της σταθεροποίησης των μιγμάτων κεραμικών κόνεων διαλύματος βαιμίτη. Το ιξωδόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο M3500a της Grace Instruments του εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Ρευστομηχανικής του Πολυτεχνείου Κρήτης. Η μέθοδος εστιάζεται στην περιστροφή στελέγους μέσα στη μάζα του αιωρήματος και τη μέτρηση της απαραίτητης ροπής στρέψης για να υπερνικηθεί η αντίσταση του αιωρήματος λόγω της περιστροφής. Το συγκεκριμένο ιξωδόμετρο διαθέτει ένα εύρος στροφών (0,2-600rpm) συνεχόμενα και όχι μεμονωμένες τιμές. Βάσει του λογισμικού ορίζονται βήματα χρονικής διάρκειας 60 δευτερολέπτων με σταθερή ταχύτητα περιστροφής ανά βήμα. Η ταχύτητα στο πρώτο βήμα είναι 600rpm και λαμβάνονται έξι μετρήσεις μέσα στο χρόνο των 60 δευτερολέπτων. Ακολούθως οι ταχύτητες περιστροφής που επιλέγονται είναι 300,100,60,6 και 3 rpm. Το όργανο μετρά ταυτόγρονα τη διατμητική τάση που ασκείται στο κύλινδρο περιστροφής από το ρευστό, το ρυθμό διάτμησης (μετατρέποντας τη περιστροφική ταχύτητα σε sec⁻¹). Απο τις τιμές της τάσης και του ρυθμού διάτμησης κατασκευάζεται διάγραμμα από τη μορφή του οποίου προκύπτουν τα συμπεράσματα για τα ρεολογικά γαρακτηριστικά του ρευστού. Από την κλίση του διαγράμματος προκύπτει η τιμή του ιξώδους.

5.7.5 Μέτρηση Ζ-Δυναμικού

Η μέτρηση του Ζ-Δυναμικού πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του αναλυτή Ζ-Δυναμικού (μοντέλο 1202) της εταιρείας Micromeritics. Βάσει του οργάνου υπολογίσθηκε η ηλεκτροφορητική κινητικότητα V_{ϵ} (cm./sec avá volt/cm) και το Ζ-Δυναμικό (volts) σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

$$v_{\varepsilon} = \frac{\Delta_{w} K_{C}}{R_{\delta} t I_{\varphi} (1-\varphi)(\rho_{\rho} - \rho_{1})},$$

όπου:

 Δ_w : διαφορά βάρους του κελιού μαζί με το διάλυμα (gr)

t t: χρόνος της δοκιμής (sec)

*I*_φ : ρεύμα (A)

 ρ_{ρ} : πυκνότητα του υλικού (gr/cm³)

 $\rho_{\rm l}$: πυκνότητα του νερού (gr/cm³)

συγκέντρωση στερεών στο διάλυμα

 φ . όγκος κλάσματος στερεών = $\frac{\rho_{\rho}}{\sigma_{\nu}}$

Το Ζ-Δυναμικό προκύπτει από τη σχέση:

$$z = \frac{4\pi v_{\varepsilon} n}{D} \cdot 9 \cdot 10^4$$

όπου:

n: ιξώδες (*poise* = $\frac{gr}{cm \cdot sec}$)

D: διηλεκτρική σταθερά του νερού.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές του ιξώδους και της διηλεκτρικής σταθεράς του νερού υπολογίζονταν από πίνακες που περιέχονταν στο εγχειρίδιο λειτουργίας του οργάνου.

5.7.6 Μέτρηση πορώδους με ποροσιμετρία Hg

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το ποροσίμετρο Micromeritics Autopore IV 9500 του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου (Σχήμα 5.12). Το μέσο που εισχωρεί στους πόρους είναι ο υδράργυρος. Επειδή ο υδράργυρος δεν διαβρέχει τα περισσότερα στερεά, απαιτείται εφαρμογή υψηλής πίεσης προκειμένου να εισχωρήσει μέσα στους πόρους του στερεού, και μάλιστα όσο πιο μικροί είναι αυτοί οι πόροι, τόσο πιο μεγάλη πίεση απαιτείται.

Γενικά το ποροσίμετρο υδραργύρου μπορεί να ασκήσει πίεση μέχρι 33.000 psia οπότε ο υδράργυρος διεισδύει σε πόρους μέχρι 0,005 μm διάμετρο. Η εξίσωση που συσχετίζει την εφαρμοζόμενη πίεση ΔΡ με την ακτίνα r των πόρων, θεωρώντας ότι οι πόροι είναι κυλινδρικοί, είναι η εξίσωση Washburn:

$$\Delta P = \frac{2\gamma\cos(\vartheta)}{r}$$

όπου γ η επιφανειακή τάση του υδραργύρου και θ η γωνία διαβροχής του υδραργύρου με το δείγμα, που λαμβάνεται ίση με 140° για τα περισσότερα στερεά υλικά.

Πριν αναλυθεί το δείγμα πρέπει να ζυγιστεί όπως επίσης και το πενετρόμετρο (δειγματοφορέας του οργάνου). Μέσω ειδικού λογισμικού καταχωρούνται τα δεδομένα του δείγματος και ρυθμίζονται διάφοροι παράμετροι της ανάλυσης.



Σχήμα 5.12. Ποροσίμετρο Hg Autopore IV 9500, Micromeritics.

Η ανάλυση αρχίζει με την εισαγωγή του πενετρόμετρου στην θύρα χαμηλής πίεσης. Η πρώτη φάση της ανάλυσης με χαμηλή πίεση περιλαμβάνει την δημιουργία κενού, ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας από τους πόρους, και κατόπιν την εφαρμογή πίεσης ώστε να εισέλθει ο υδράργυρος στους πόρους. Η μέγιστη πίεση που ασκείται είναι 30 psia.

Μόλις ολοκληρωθεί η ανάλυση χαμηλής πίεσης το πενετρόμετρο ξαναζυγίζεται και τοποθετείται στην θύρα υψηλής πίεσης. Η μέγιστη τιμή της πίεσης αυτού του τμήματος της ανάλυσης είναι 33.000 psia. Το όργανο διαθέτει δυο θύρες χαμηλής πίεσης και μια υψηλής.



Σχήμα 5.13. Πενετρόμετρο (δειγματοφορέας του οργάνου).

Ο όγκος των πόρων υπολογίζεται από τον όγκο του υδραργύρου που έχει παραμείνει στο στέλεχος του πενετρόμετρου (Σχήμα 5.13), (penetrometer stem). Με την αύξηση της πίεσης, ο υδράργυρος εισχωρεί στους πόρους του δείγματος αδειάζοντας το στέλεχος. Όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση τόσο μικρότερη είναι η διάμετρος του πόρου που διεισδύει. Με γνωστή την γωνία επαφής και την ακτίνα καμπυλότητας του υδραργύρου υπολογίζεται η διάμετρος του πόρου που έχει διεισδύσει σε δεδομένη πίεση.

Ο όγκος του υδραργύρου στο στέλεχος μετράται μέσω της ηλεκτρικής χωρητικότητας του πενετρόμετρου. Χωρητικότητα είναι το σύνολο του ηλεκτρικού φορτίου που έχει

αποθηκευτεί ανά μονάδα τάσης του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Η χωρητικότητα του πενετρόμετρου αλλάζει ανάλογα με το μήκος του στελέχους που είναι γεμάτο με υδράργυρο.

Με την αύξηση της πίεσης ο υδράργυρος διεισδύει στους πόρους του δείγματος οπότε μειώνεται ο όγκος του υδραργύρου μέσα στο στέλεχος. Αυτή η μείωση του μήκους του στελέχους του πενετρόμετρου που είναι καλυμμένο με υδράργυρο προκαλεί μείωση στην χωρητικότητά του. Το λογισμικό του οργάνου αναλαμβάνει να μετατρέψει τις μετρήσεις χωρητικότητας σε μέτρηση διαμέτρου πόρων [104].

5.7.7 Διαστολομετρία

Το διαστολόμετρο καταγράφει τη συστολή ή τη διαστολή του μήκους που παρουσιάζουν τα κεραμικά αντικείμενα κατά την θέρμανσή τους. Σε ένα ψημένο αντικείμενο το όργανο υπολογίζει τελικά τον συντελεστή γραμμικής θερμικής διαστολής του υλικού. Ο συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής (α) ορίζεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{dl}{l_0 dt}$$

Όπου, dl είναι η μεταβολή του μήκους του υλικού, l_o το μήκος στους 273°K και dt η μεταβολή της θερμοκρασίας (από 273°K μέχρι t).

Όλες οι μετρήσεις έγιναν με το διαστολόμετρο Netzsch DIL 402C του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Κεραμικών και Υάλου (σχήμα 5.14). Το όργανο αυτό διαθέτει κλίβανο, εσωτερικά του οποίου υπάρχει ένας κύλινδρος που λειτουργεί ως δειγματοφορέας (σχήμα 5.15). Στο εσωτερικό του υπάρχει ράβδος από οξείδιο του αργιλίου που έχει την δυνατότητα να κινείται και να μετράει την μεταβολή του μήκους, και επιπλέον, ένα θερμοστοιχείο το οποίο πρέπει να βρίσκεται όσο το δυνατό πιο κοντά στο δείγμα αλλά να μην εφάπτεται. Η ευαισθησία του οργάνου είναι 1,25 nm και μπορεί να φτάσει μέχρι τους 1650°C. Η θερμοκρασία αυτή μπορεί να είναι και υψηλότερη ανάλογα με το υλικό του δειγματοφορέα. Το διαστολόμετρο για να λειτουργήσει χρειάζεται τις εξής περιφερειακές μονάδες: υδατόλουτρο, μονάδα τροφοδοσίας (power unit) και καταγραφικό. Το υδατόλουτρο περιλαμβάνει ένα ελεγκτή θερμοκρασίας του απιονισμένου νερού και χρησιμοποιείται για την ψύξη του συστήματος. Είναι προϊόν της εταιρίας Julabo, τύπος F25. Οι άλλες μονάδες προέρχονται από την ίδια εταιρία με το όργανο. Το καταγραφικό, τύπου Tasc 414/4, ουσιαστικά συνδέει το όργανο με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Σχήμα 5.14. Διαστολόμετρο Netzsch DIL 402C.

Μέσω ειδικού λογισμικού είναι δυνατόν να καθοριστεί ο επιθυμητός ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας, η μέγιστη τιμή της καθώς και άλλοι παράμετροι. Ο ρυθμός που επιλέχθηκε είναι 5°C/min και η τελική θερμοκρασία 1550°C.

Για την βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα δείγματα οξειδίου του αργιλίου. Το προς μέτρηση κεραμικό πρέπει να είναι λείο και να έχει κυλινδρικό σχήμα με μέγιστο μήκος και διάμετρο, 25mm και 8mm αντίστοιχα [104].



Σχήμα 5.15. Διαστολόμετρο Netzsch DIL 402C. Διακρίνεται ο κλίβανος και ο κυλινδρικός δειγματοφορέας.

5.7.8 Αντοχή σε κάμψη

Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε με την συσκευή Netzsch Biegefestigkeitsprüfer 401 του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας (σχήμα 5.16).

Το κεραμικό στηρίζεται στα άκρα και η δύναμη, κάθετη προς την μεγάλη διάστασή του, ασκείται σημειακά στο κέντρο. Η φόρτιση γίνεται αυξητικά μέχρι την θραύση του δοκιμίου. Η μέτρηση μπορεί να γίνει με τέσσερις διαφορετικές κλίμακες (20N, 40N, 80N και 240N) ανάλογα με τις μηχανικές αντοχές και την ακρίβεια που απαιτείται. Η μέγιστη δύναμη που μπορεί να ασκήσει είναι 240N.



Σχήμα 5.16. Δοκιμές αντοχών σε κάμψη με την συσκευή Netzsch Biegefestigkeitsprüfer 401.

Η μαθηματική σχέση που συνδέει την τάση με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δοκιμίου και την εφαρμοζόμενη δύναμη είναι η παρακάτω:

$$\sigma = \frac{Fl}{\pi r^3}.$$

Όπου, σ είναι η τάση σε Pa, F η δύναμη σε N και r η ακτίνα σε m. Ως μήκος l ορίζεται η απόσταση των σημείων στήριξης. Η τιμή της αντοχής που προύπτει είναι αποτέλεσμα μέτρησης τουλάχιστον δέκα δοκιμίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^1

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια του τρέχοντος κεφαλαίου γίνεται μελέτη της ανάπτυξης κεραμικών φίλτρων από αλουμίνα με ελεγχόμενη πορώδη δομή. Ο έλεγχος της πορώδους δομής επιχειρείται κυρίως με την επιλογή κόνεων διαφορετικής κοκκομετρικής κατανομής και τον κατάλληλο συνδυασμό τους. Επιπλέον, γίνεται μελέτη της επίδρασης του θερμικού κύκλου έψησης αλλά και της προσθήκης κατάλληλων οργανικών κόνεων επιθυμητής κοκκομετρίας ικανών να δημιουργήσουν πορώδες κατά την καύση τους. Τα κεραμικά μετά την πυροσσυσωμάτωσή τους χαρακτηρίζονται ως προς το πορώδες και τη κατανομή μεγέθους των πόρων με την μέθοδο της ποροσιμετρίας Hg. Με τον τρόπο αυτό παρασκευάστηκαν κεραμικά με μέσο μέγεθος πόρων που κυμαινόταν ανάμεσα στα 0,1 και 20 μm, πορώδες έως 63% και καλές μηχανικές αντοχές.

Τα πορώδη κεραμικά μπορούν να βρουν πάρα πολλές εφαρμογές στον τομέα κυρίως της διήθησης αερίων και υγρών, αλλά και της κατάλυσης. Ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζονται απαιτείται μια συγκεκριμένη πορώδης δομή η οποία πρέπει να είναι απολύτως ελεγχόμενη από τον κατασκευαστή του κεραμικού.

Αναγνωρίζοντας τις πολλαπλές δυνατότητες αξιοποίησης των φίλτρων γίνεται κατανοητό ότι οι προδιαγραφές που αυτά πρέπει να πληρούν είναι ποικίλες. Έτσι, πρέπει να παρουσιάζουν μεγάλη ικανότητα κατακράτησης σωματιδίων, αυξημένες μηχανικές αντοχές, αντοχές σε υψηλή θερμοκρασία, σε διαβρωτικό περιβάλλον, σε θερμικές καταπονήσεις και μεγάλη διάρκεια ζωής. Και σε αυτή την περίπτωση βεβαίως πρέπει να παρουσιάζουν συγκεκριμένη πορώδη δομή: υψηλό πορώδες, πολλές φορές μεγαλύτερο του 50 % και μεγάλο μέσο μέγεθος πόρων που πολλές φορές μπορεί να ξεπερνάει τα 30 μm [41, 91, 105].

¹ Τμήματα του συγκεκριμένου κεφαλαίου έχουν δημοσιευτεί στο:

Α. Κρητικάκη, Α. Τσετσέκου, Σ. Σιμωνέτης, "Ανάπτυξη κεραμικών φίλτρων ελεγχόμενης πορώδους δομής, 3Ο Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Αθήνα, 2002.

Άλλη σημαντική εφαρμογή αποτελεί το φιλτράρισμα τηγμάτων μετάλλων όταν τα αντικείμενα που πρόκειται να κατασκευασθούν πρέπει να είναι υψηλών ποιοτικών προδιαγραφών [106]. Ακόμη ιδιαίτερη έμφαση τελευταία δίνεται στο χώρο των κεραμικών μεμβρανών, οι οποίες αποτελούνται συνήθως από ένα μικροπορώδες λεπτό επίστρωμα πάνω σε ένα κεραμικό υπόστρωμα κατάλληλης πορώδους δομής. Και σε αυτή την περίπτωση, οι εφαρμογές είναι πάμπολλες (διαχωρισμός αερίων, διηθήσεις υγρών κ.λπ.) [52, 57, 58, 107].

Οι ιδιότητες αυτών των πορωδών κεραμικών ανάλογα με τις ανάγκες της εκάστοτε εφαρμογής μπορούν να ρυθμιστούν με τις κατάλληλες διαδικασίες παρασκευής [54, 108]. Σκοπός αυτής της ενότητας της εργασίας είναι ακριβώς η μελέτη των κυριοτέρων παραμέτρων που μπορούν να επηρεάσουν την πορώδη δομή κεραμικών από αλουμίνα για διάφορες εφαρμογές στο χώρο της διήθησης.

6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί και στο πειραματικό μέρος για την μελέτη χρησιμοποιήθηκαν διάφορες εμπορικές κόνεις α αλουμίνας οι οποίες διέφεραν κυρίως ως προς την κοκκομετρική τους κατανομή και το επίπεδο πύρωσης που είχαν υποστεί (α-αλούμινα της NABALTEC μέσο μέγεθος κόκκων 9 μm, tabular αλουμίνα της ALCOA σε τρεις επίσης διαφορετικές ονομαστικές κοκκομετρικές κατανομές 0-300 μm, 0-45 μm και η 0-1000 μm και α-αλούμινα που είχε υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού (sd).

Οι παραπάνω κόνεις μορφοποιήθηκαν σε δοκίμια με εξώθηση. Για αυτό το σκοπό έγινε παρασκευή εύπλαστων κεραμικών μαζών με την προσθήκη κατάλληλου συνδέτη, διασπορέα και νερού και ανάμειξη σε κατάλληλο εργαστηριακό αναμεικτήριο τύπου Z blade. Οι μάζες που παρασκευάσθηκαν με αυτό τον τρόπο μορφοποιήθηκαν με τη βοήθεια ενός εμβολικού εξωθητή σε ράβδους, δισκία (ø53mm, ø25mm), και κυψελοειδείς δομές με 52 κανάλια. Ακολούθησε προσεκτική ξήρανση σε δύο στάδια αρχικά με τη βοήθεια μικροκυμάτων και στη συνέχεια σε πυριαντήριο. Η πυροσυσσωμάτωση έγινε σε διάφορες θερμοκρασίες στην περιοχή 1400 - 1600 °C για δύο ώρες.

Οι κεραμικές κόνεις πριν την μορφοποίησή τους χαρακτηρίσθηκαν ως προς την κοκκομετρική τους κατανομή χρησιμοποιώντας ένα αναλυτή σκέδασης δέσμης λέιζερ. Οι κόνεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν αρχικά αυτούσιες για την παρασκευή των δειγμάτων, για να μελετηθεί η επίδραση του μέσου μεγέθους κόκκων στο μέσο μέγεθος των πόρων των δοκιμίων που προκύπτουν από αυτές, ενώ στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν και μίγματα των παραπάνω κόνεων για να μελετηθεί και η επίδραση του εύρους της κοκκομετρικής κατανομής στην πορώδη δομή, αλλά και στις μηχανικές αντοχές. Επιπλέον, έγινε και μελέτη της προσθήκης στην αρχική κόνι οργανικών φορτίσεων συγκεκριμένης κοκκομετρικής κατανομής (μέσου μεγέθους κόκκων 40, 150 και 350 μm) σε ποσοστό 10 -30 % επί του βάρους της κόνεως και της επίδρασης που αυτά είχαν στην πορώδη δομή των τελικών κεραμικών.

6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.3.1 Κοκκομετρική ανάλυση

κόνεις που χρησιμοποιήθηκαν κοκκομετρήθηκαν με σκοπό να Ολες οι συσχετισθούν τα χαρακτηριστικά τους με τις τελικές ιδιότητες των κεραμικών που θα προκύψουν από αυτές. Οι κοκκομετρικές κατανομές των κόνεων α-αλουμίνας παρουσιάζονται στο σχήμα 6.1. Χαρακτηρίσθηκαν 01 δύο αλουμίνες αδρανοποιημένες τύπου Tabular της ALCOA οι οποίες χαρακτηρίζονται με κωδικούς που αναφέρονται στα όρια μεγέθους κόκκων των κοκκομετρικών κατανομών όπως δίνονται από την εταιρεία, δηλαδή αλουμίνα Tabular 0-45, 0-300 και 0-1000 ,η λεπτόκοκκη πυρωμένη σκόνη της εταιρείας VAW-NABALTEC με κωδικό A115-25 και τέλος η αλούμινα spray dried (sd). Η κόνις Tabular 0-1000 δεν μετρήθηκε με τη συσκευή laser λόγω του πολύ μεγάλου μεγέθους των κόκκων, αλλά μόνο με τα κόσκινα τα οποία επιβεβαίωσαν την ονομαστική κοκκομετρική κατανομή.



Σχήμα 6.1: Κοκκομετρική ανάλυση με τη μέθοδο laser των κόνεων αλουμίνας

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι το μέσο μέγεθος κόκκων της αλουμίνας Tabular 0-45 είναι 16 μm (μέγιστο μέγεθος κόκκων τα 45 μm), ενώ της αλουμίνας Tabular 0-300 τα 60 μm (μέγιστο μέγεθος κόκκων τα 300 μm). Οι άλλες δύο αλουμίνες με κωδικούς AL115και ALSD έδειξαν μέσα μεγέθη κόκκων 9μm και 3 μm αντίστοιχα. Η ALSD είναι πολύ λεπτόκοκκη παρουσιάζοντας σημαντικό ποσοστό κόκκων με μέσο μέγεθος κάτω από το 1 μm. Η AL115 είναι χονδρόκοκκη και παρουσιάζει πολύ στενή κατανομή μεγέθους κόκκων η οποία είναι παρόμοια με αυτήν της αλουμίνας TAB45. Η τελευταία είχε και τη στενότερη κατανομή.
6.3.2 Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας

Όπως έχει αναφερθεί και στο πειραματικό μέρος, ο χαρακτηρισμός των αρχικών κόνεων περιλαμβάνει και το προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο B.Ε.Τ. Η ειδική επιφάνεια, αποτελεί εξίσου σημαντική ιδιότητα του υλικού γιατί καθορίζει τις προσροφητικές του ικανότητες. Οι τιμές της ειδικής επιφάνειας συσχετίζονται άμεσα με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης δηλαδή με το μέγεθος, το σχήμα και το πορώδες των σωματιδίων. Μαθηματικά εκφράζεται σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση:

$$S_w = \frac{s}{w} = \frac{\pi d^2}{rV} = \frac{\pi d^2}{r\pi d^3 16} = \frac{6}{rd}$$

Όπου Sw: ειδική επιφάνεια του κόκκου

S: εξωτερική επιφάνεια του κόκκου

W: το βάρος του κόκκου

d: η διάμετρος του κόκκου

r: η πυκνότητα του κόκκου

π'	1	1 17	c /	,
Πινακας	0.1.	Αποτελεσματα	ЕЮІКИС	επιφανειας

ΚΩΔΙΚΟΣ	Ειδική Επιφάνεια (m²/gr)	Συντελεστής Συσχέτισης
AL115	1,47	0,9991
ALTAB45	0,76	0,9995
ALTAB300	0,54	0,999
ALTAB1000	0,32	0,999
ALSD	5	0,999

Σε όλες τις περιπτώσεις η αρχική ειδική επιφάνεια είναι σχετικά μικρή. Ακολουθείται ωστόσο η τάση η ειδική επιφάνεια να αυξάνεται σε σχέση με το αρχικό μέγεθος σωματιδίων της σκόνης. Έτσι, η περισσότερο λεπτόκοκκη sd αλούμινα (μέσο μέγεθος κόκκων 2 μm) παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (5 m²/gr), ενώ η περισσότερο χονδρόκοκκη TAB1000 (μέσο μέγεθος κόκκων 600 μm) τη μικρότερη τιμή ειδικής επιφάνειας της τάξης των 0,32 m²/gr.

6.3.3 Αποτελέσματα μελέτης συμπεριφοράς των δοκιμίων κατά την πυροσυσσωμάτωση

Όπως προαναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, οι συνθήκες και οι παράγοντες που επηρεάζουν τη πυροσσυσωμάτωση καθορίζουν τις ιδιότητες του τελικού

κεραμικού αντικειμένου. Ανάμεσα τους, καθοριστικό ρόλο παίζει και η θερμοκρασία και ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσης. Η ποσοτική εκτίμηση της αποτελεσματικότητας της πυροσυσσωμάτωσης πραγματοποιείται με τη μέτρηση της συρρίκνωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας με τη χρήση της διαστολομετρίας. Στο σχήμα 6.2 παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα των δοκιμίων που προέρχονται από την εξώθηση των κόνεων αλουμίνας με κωδικούς AL115, ALTAB45, ALTAB300, ALTAB1000, ALSD και ALSD1200 που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη της πορώδους δομής.



Σχήμα 6.2. Συγκριτικό διάγραμμα διαστολομετρίας αρχικών κόνεων αλουμίνας

Οπως φαίνεται στο Σχήμα 6.2 στην πλειοψηφία των δοκιμίων αρχικά πραγματοποιείται η αποβολή του νερού στους 110⁰C χωρίς αξιοσημείωτες μεταβολές του μήκους. Στη συνέχεια, λαμβάνει χώρα συνεχής διαστολή των δοκιμίων μέχρι τους 250 ⁰C. Από τη στιγμή αυτή και μέχρι τη θερμοκρασία των 450 ⁰C, πραγματοποιείται η καύση των πρόσθετων που χρησιμοποιήθηκαν στη μορφοποίηση (συνδέτες, κυτταρίνες, λιπαντικά) οπότε και η διαστολή σταματάει. Με την ολοκλήρωση της καύσης των οργανικών προσθέτων συνεχίζεται η διαστολή των δοκιμίων. Η τιμή της έναρξης του φαινομένου είναι διαφορετική για κάθε δοκίμιο και εξαρτάται από τις ιδιότητες των αρχικών κόνεων. Έτσι, η AL115 ξεκινά τη συστολή στους 1200°C, η ALTAB45 στους 1250°C, η TAB 300 και 1000 στους 1280 και 1300°C αντίστοιχα. Τέλος, για την λετπόκκοκη ALSD η θερμοκρασία έναρξης της συστολής είναι 1050 °C περίπου. Από το σημείο αυτό συντελείται η συστολή των δοκιμίων με σταθερά αυξανόμενο ρυθμό.

Γενικά παρατηρείται ότι όσο περισσότερο χονδρόκοκκη είναι η πρώτη ύλη τόσο περισσότερο αργεί η θερμοκρασία έναρξης της πυροσυσσωμάτωσης. Οι κόνεις της ΤΑΒULAR αλούμινας είναι περισσότερο αδρανείς γι΄ αυτό και παρουσιάζουν και

μεγαλύτερες θερμοκρασίες έναρξης της πυροσυσσωμάτωσης. Σε αντίθεση η ALSD καθώς είναι ιδιαίτερα λεπτόκκκη (μέσο μέγεθος κόκκων 2 μm), έχει πιο δραστικούς κόκκους και οι διαδικασίες διάχυσης αρχίζουν από μικρότερες θερμοκρασίες.

6.3.4 Αποτελέσματα πορώδους δομής

Ο χαρακτηρισμός των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν με εξώθηση είναι μια σύνθετη διαδικασία καθώς πέραν του χαρακτηρισμού των αρχικών ιδιοτήτων των κόνεων (κοκκομετρική κατανομή, μέσο μέγεθος κόκκων), είναι σημαντικός και ο χαρακτηρισμός της πορώδους δομής (πορώδες, κατανομή μεγέθους πόρων), της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων των κεραμικών δοκιμίων. Τα μορφοποιημένα δοκίμια ψήθηκαν στους 1500°, 1550° και 1600°C και στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής κοκκομετρίας, της προσθήκης οργανικού φορτίου, και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στις τελικές ιδιότητες των κεραμικών.

Α. Επίδραση των χαρακτηριστικών της αρχικής κόνεως στην πορώδη δομή

Οι αρχικές ιδιότητες των κόνεων και ιδιαίτερα το μέγεθος των σωματιδίων αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την εξέλιξη της πυροσυσσωμάτωσης και τον έλεγχο των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος [24].

Για την μελέτη της επίδρασης των αρχικών ιδιοτήτων παρασκευάστηκαν δοκίμια που παρασκευάστηκαν από τις αρχικές πρώτες ύλες (AL115, ALTAB45, ALTAB300, , ALSD, ALSD1200) τα οποία μετά από έψησή τους στους 1500⁰C παρουσιάζουν το την κατανομή μεγέθους πόρων που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.3.



Σχήμα 6.3: Κατανομή μεγέθους πόρων διαφόρων κεραμικών από αλουμίνα που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500 °C.

Η επίδραση του μέσου μεγέθους κόκκων και της κατανομής του μεγέθους κόκκων της αρχικής σκόνης επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την τελική πορώδη δομή των κεραμικών. Οι πολύ λεπτόκοκκες αλούμινες ALSD, ALSD1200 (2,47 και 3 μm) οδήγησαν σε πολύ μικρά μεγέθη πόρων (μέσο μέγεθος 0,6 και 0,7 μm αντίστοιχα) και πορώδες της τάξης του 40% (37% και 41% αντίστοιχα). Επιπλέον, η ευρεία κατανομή μεγέθους κόκκων που χαρακτήριζε τις κόνεις οδήγησε και σε ευρύτερη κατανομή μεγέθους πόρων.

Αντίθετα οι πιο χονδρόκοκκες αλούμινες παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές πορώδους αλλά και μεγέθους πόρων. Έτσι η AL115 παρουσιάζει πορώδες της τάξης του 44% και μέσο μέγεθος πόρων περίπου 1 μm. Επίσης, παρατηρείται ότι το 80% των πόρων έχουν διάμετρο 1 μm γεγονός που επιβεβαιώνει οτι η κατανομή είναι στενή. Όπως είχε προκύψει και από τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης της συγκεκριμένης κόνεως η αρχική κατανομή ήταν επίσης στενή.

Όσον αφορά τις tabular αλουμίνες επίσης παρατηρείται ότι το μέσο μέγεθος πόρων και όχι το πορώδες αυξάνεται συγκριτικά με το αρχικό μέσο μέγεθος κόκκων των κόνεων. Έτσι οι TAB45, παρουσιάζει πορώδες 43% και μέσο μέγεθος πόρων 1,8 μm, ενώ η χονδρόκοκκη TAB300, παρουσιάζει πορώδες 25% και μέσο μέγεθος πόρων 17 μm. Ομοίως, η αρχική κατανομή μεγέθους κόκκων ακολουθεί την πορώδη δομή των δοκιμίων. Είναι συνεπώς εμφανές ότι τα χαρακτηριστικά της αρχικής κόνεως ελέγχουν σε σημαντικό βαθμό την τελική πορώδη δομή που επιτυγχάνεται.

Αντίστοιχα, η έψηση των δοκιμίων σε μεγαλύτερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης και συγκεκριμένα στους 1600 ⁰C επιβεβαίωσε την παραπάνω διαπίστωση. Όπως παρουσιάζεται και στον Πίνακα 6.2 όσο πιο λεπτόκοκκη είναι η αρχική κόνις τόσο μικρότερο είναι και το τελικό μέγεθος των πόρων.

ΔΕΙΓΜΑ	Πορώδες (%)	Μέσο μέγεθος πόρων (μm)
AL115	40	1,9
ALTAB45	42,9	2,3
ALSD	24,7	0,5
ALSD1200	29	3

Πίνακας 6.2. Αποτελέσματα πορώδους δομής διαφόρων κεραμικών από αλουμίνα που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1600 °C.

Παρατηρείται ότι η λεπτόκοκκη αλούμινα που έχει υποστεί πύρωση στους 1200⁰C παρουσιάζει μεγαλύτερο μέγεθος πόρων συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα που προέρχονται και από χονδρόκοκκες κόνεις. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη δημιουργία συσσωματωμάτων εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους των κόκκων της αρχικής κόνεως. Κατά την έψηση τα συσσωματώματα πυροσυσσωματώνονται με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερων πόρων.

Η συσχέτιση της αρχικής κοκκομετρικής κατανομής μεγέθους με το πορώδες ερμηνεύεται βάσει της θεωρίας της πυροσυσωμάτωσης από το μηχανισμό που

λαμβάνει χώρα κατά την εξέλιξή της. Όπως είναι γνωστό, η ελάττωση της επιφανειακής ενέργειας των κόκκων πραγματοποιείται με δυο κατά κύριο λόγο μηχανισμούς. Στον πρώτο η μείωση της επιφανειακής ενέργειας συντελείται με το σχηματισμό λιγότερων αλλά μεγαλύτερων κόκκων (coarsening). Στο δεύτερο με την εξαφάνιση των διεπιφανειών στερεού-στερεού έτσι ώστε να δημιουργηθούν νέα όρια κόκκων και τελικά να δημιουργηθεί πυκνοποίηση. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η χρήση ευρείας κοκκομετρικής κατανομής με μικρό κατά κύριο λόγο μέγεθος σωματιδίων συμβάλλει στην επιτάχυνση των μηχανισμών πυκνοποίησης, άρα τελικά δημιουργούνται δομές με μεγαλύτερη πυκνότητα. Αντίθετα, όταν επιλέγονται χονδρότερα υλικά με στενότερες κοκκομετρικές κατανομής ή μίγματα κόνεων, οι μηχανισμοί μεγέθυνσης κόκκων δραστηριοποιούνται και τελικά προκύπτουν δομές με περισσότερους πόρους (πορώδες) [22, 23, 30, 108].

Β. Επίδραση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στην πορώδη δομή

Μια άλλη σημαντική παράμετρος που καθορίζει την πορώδη δομή είναι η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, η οποία επηρεάζει περισσότερο το πορώδες παρά το μέσο μέγεθος των πόρων. Η αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης οδηγεί σε όσο το δυνατό μεγαλύτερη τελική πυκνότητα του αντικειμένου άρα και σε μείωση του πορώδους. Στη παρούσα μελέτη καθώς αντικειμενικός σκοπός της είναι η μελέτη παρασκευής φίλτρων, είναι επιθυμητή η διατήρηση του πορώδους γι αυτό και η τελική επιλογή των δοκιμίων στηρίχθηκε στις τιμές υψηλού πορώδους (σε όλες τις μετρούμενες θερμοκρασίες) και ικανοποιητικών μηχανικών αντοχών. Στο Σχήμα 6.4 και στο Σχήμα 6.5 εμφανίζονται οι πορώδεις δομές των κεραμικών από τις ααλουμίνες που προέκυψαν μετά από έψηση σε διάφορες θερμοκρασίες ανάμεσα στους 1500, 1550 °C και στους 1600 °C.

Είναι εμφανής η μείωση του πορώδους και η σχετικά μικρή αύξηση του μέσου μεγέθους πόρων (ιδιαίτερα στην περίπτωση της πιο λεπτόκοκκης αλουμίνας) με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 6.4. Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών προερχομένων από α-αλουμίνες πυροσυσσωματωμένες σε διάφορες θερμοκρασίες 1500, 1550 και 1600 (AL115)



Σχήμα 6.5. Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών προερχομένων από α-αλουμίνες πυροσυσσωματωμένες σε διάφορες θερμοκρασίες 1500, 1550 και 1600 (TAB45)

Η χονδρόκοκκη α-αλούμινα AL115 παρουσιάζει υψηλό πορώδες από 39%-45% ενώ το μέσο μέγεθος πόρων δε παρουσιάζει αξιοσημείωτες αλλαγές με την αύξηση της θερμοκρασίας. Παρόμοια μορφή παρουσιάζει η εξίσου χονδρόκοκκη TAB 94

αλούμινα. Το πορώδες είναι εξίσου υψηλό και κυμαίνεται μεταξύ 39%-42% και το μέσο μέγεθος πόρων από 1,18-2,3 μm. Όσον αφορά τις λεπτόκοκκες κόνεις (ALSD,ALSD1200), η τάση που ακολουθείται είναι ίδια αλλά η τιμή του πορώδους και του μέσου μεγέθους των πόρων είναι σημαντικά μικρότερες. Τα αποτελέσματα της πορώδους δομής παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (⁰C)	Πορώδες (%)	Μ.μέγεθος πόρων (μm)	ΔΕΙΓΜΑ
1500	37,8	0,6	
1550	30,50	0,64	ALSD
1600	24,7	0,5	
1500	41,9	0,68	
1550	37,8	0,6	ALSD1200
1600	29,2	3]

Πίνακας 6.3. Αποτελέσματα πορώδους δομής αλούμινας ALSD, ALSD1200

Οι τιμές του πορώδους στη περίπτωση των κόνεων α-αλούμινας που προέρχονται από λεπτότερες αρχικές κόνεις είναι σημαντικά μικρότερες καθώς όπως προέκυψε και από τη διαστολομετρία λόγω του μικρότερου μεγέθους η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης ολοκληρώνεται σε μικρότερες θερμοκρασίες και χρόνους με αποτέλεσμα να μην ευνοείται η δημιουργία πορώδους, αλλά η αύξηση της πυκνότητας.

Όσον αφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης στο μέσο μέγεθος πόρων δε παρατηρούνται ιδιαίτερες αλλαγές αλλά παρατηρείται αύξηση της μέσης διαμέτρου των πόρων ανάλογα με τη θερμοκρασία. Αυτό συμβαίνει καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης συμβάλει στην ολοκλήρωση του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης οπότε οι πόροι συνενώνονται και κατά συνέπεια μειώνονται σε αριθμό αλλά αυξάνουν σε μέγεθος.

Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν παρουσίαζαν ικανοποιητικές τιμές πορώδους και μεγέθους πόρων για εφαρμογές στο τομέα της διήθησης και η επίδραση της θερμοκρασίας έψησης αποτέλεσε ένα εξίσου καθοριστικό παράγοντα για το σχεδιασμό της παραγωγικής διαδικασίας των κεραμικών φίλτρων.

Γ. Επίδραση της χρήσης οργανικών φορτίσεων στην πορώδη δομή

Για την περαιτέρω μελέτη του τρόπου ελέγχου της πορώδους δομής και την κατασκευή κεραμικών με μεγαλύτερο μέσο μέγεθος πόρων και πορώδες μελετήθηκε η χρήση ενός κοκκομετρημένου οργανικού προσθέτου (σε τρεις διαφορετικές κοκκομετρικές κατανομές 100,200,450 με μέσο μέγεθος κόκκων 50, 200 και 350 μm αντίστοιχα). Το οργανικό αυτό προστέθηκε στις δυο χονδρόκοκκες α-αλούμινες (AL115, ALTAB45) και στην λεπτόκοκκη ALSD σε ποσοστό 30%. Βάσει και των αποτελεσμάτων της προηγούμενης ενότητας, η χρήση λεπτόκοκκων με ευρεία κατανομή μεγέθους κόκκων αρχικών κόνεων οδηγεί σε κεραμικά με μικρότερο

πορώδες. Επομένως, λόγω του ότι επιδιώκεται η δημιουργία πορωδών υλικών, η χρήση των οργανικών προσθέτων ελέγχεται στις περισσότερο χονδρόκοκκες κόνεις AL115, ALTAB45. και στη ALSD.

Τα αποτελέσματα όσον αφορά στην αλουμίνα AL115 πριν και μετά την φόρτιση με οργανικό και μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1500 °C, παρουσιάζονται στο σχήμα 6.6 που ακολουθεί.



AL115

Σχήμα 6.6. Κατανομή μεγέθους πόρων των κεραμικών από αλουμίνα AL115 μετά από προσθήκη οργανικού διαφορετικής ονομαστικής κοκκομετρικής κατανομής (100,200,450) και έψηση στους 1500 °C.

Η προσθήκη του οργανικού οδήγησε σε αισθητή αύξηση του πορώδους από 44% στο αρχικό δοκίμιο μέχρι 60% με τη χρήση του χονδρότερου οργανικού φορτίου. Ομοίως και σε αυτή τη περίπτωση επιβεβαιώνεται η επίδραση του αρχικού μεγέθους κόκκων στο πορώδες και το μέγεθος πόρων. Το μέσο μέγεθος πόρων αντίστοιχα φτάνει τα 9 μm (από 1μm), μειώνονται όμως αισθητά οι μηχανικές αντοχές των δοκιμίων (Σχήμα 6.10).

Ο έλεγχος της πορώδους δομής με τη χρήση του οργανικού πραγματοποιήθηκε και στις χονδρόκοκκες αδρανοποιημένες tabular αλούμινες (TAB45, TAB300) (Σχήμα6.7). Η πιο λεπτόκοκκη από αυτές (TAB45) οδήγησε σε ένα κεραμικό με πορώδες 43% και μέσο μέγεθος πόρων 1,9 μm. Προσθήκη 30% οργανικού φορτίου 100, 200, 450 μm αύξησε σημαντικά και το πορώδες (65%) και το μέσο μέγεθος πόρων (35μm), αλλά μείωσε αισθητά τις μηχανικές αντοχές (Σχήμα 6.10).



Σχήμα 6.7. Κατανομή μεγέθους πόρων των κεραμικών από αλουμίνα ALTAB45 μετά από προσθήκη οργανικού διαφορετικής ονομαστικής κοκκομετρικής κατανομής (100,200,450) και έψηση στους 1500 °C.

Βάσει των αποτελεσμάτων της μελέτης επίδρασης της αρχικής κοκκομετρίας στην πορώδη δομή προέκυψε ότι ένας παράγοντας που επηρεάζει το μέγεθος των πόρων του τελικού προϊόντος είναι η κοκκομετρία της αρχικής κόνεως. Πράγματι, για την αρκετά γονδρόκοκκη αλούμινα tabular 300 το μέσο μέγεθος πόρων ήταν 16 μm και το πορώδες 48%. Με την προσθήκη 30% οργανικού σε αυτή τη μάζα ανέβηκε περαιτέρω το μέσο μέγεθος πόρων στα 33 μm και το πορώδες στο 65% (Πίνακας 6.4). Αντίστοιχα η προσθήκη οργανικού στην λεπτόκοκκη ALSD (Πίνακας 6.4) αύξησε το πορώδες κατά ένα μικρό ποσοστό δεν μετέβαλε όμως, το μέσο μέγεθος πόρων .Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο μικρό αρχικό μέγεθος της συγκεκριμένης σκόνης που δημιουργεί πιο πυκνές δομές και στο μικρό ποσοστό του οργανικού φορτίο. Σε μελέτη τους οι Schmidt et.al, [81] παρατήρησαν ότι η ύπαρξη των χονδρόκοκκων σωματιδίων ουσιαστικά ελέγχει τη πορώδη δομή. Έτσι σε μια μήτρα λεπτόκοκκων (όπως συμβαίνει με την ALSD) απαιτείται ποσοστό χονδρόκοκκων μεγαλύτερο από το 70% ώστε να μειωθεί η τελική πυκνότητα και να αυξηθεί το πορώδες. Στη προκειμένη περίπτωση, μελετήθηκε η προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού οργανικού φορτίου (περίπου 40%κ.β.), αλλά οδήγησε στη παρασκευή κεραμικών με πολύ μικρές μηχανικές ιδιότητες.

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα πορώδους δομής των κεραμικών ALTAB300, ALSD με προσθήκη οργανικού πρόσθετου και έψηση στους 1500 oC.

ΔΕΙΓΜΑ	Οργανικό Φορτίο (μm)	Πορώδες (%)	Μέγεθος πόρων (μm)
ALTAB300_30org100	100µm (30%)	66	33
ALSD_30org100	100µm (30%)	50	2

Ο συνδυασμός της προσθήκης οργανικού πρόσθετου και της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης αποτελεί ένα επιπλέον τρόπο ελέγχου της πορώδους δομής. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκαν τα δοκίμια στα οποία είχε προστεθεί το 30% οργανικό φορτίο ονομαστικής κοκκομετρικής κατανομής 100 μm. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες έψησης 1500, 1550 και 1600 °C. Τα αποτελέσματα της πορώδους δομής όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 6.8 και στον Πίνακα 6.5 αντίστοιχα, αποδεικνύουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης συμβάλλει στην μείωση του πορώδους και του μέσου μεγέθους των πόρων των κεραμικών δοκιμίων, διατηρώντας ωστόσο το πορώδες σε υψηλές τιμές. Έτσι, η χονδρόκοκκη αλούμινα AL115 παρουσιάζει πορώδες που κυμαίνεται από 40%-67% (μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας). Ανάλογα αποτελέσματα προκύπτουν και για τις υπόλοιπες αλούμινες όπου παράγονται κεραμικά με διαφορετικές τιμές πορώδους και μεγέθους πόρων που κυμαίνονται από 45%-60% και 2-40μm αντίστοιχα.

AL115



Σχήμα 6.8. Επίδραση του οργανικού φορτίου και του θερμικού κύκλου έψησης στην πορώδη δομή για τα κεραμικά από αλούμινα AL115 me 30% οργανικό φορτίο ονομαστικής κατανομής 100μm.

Θερμοκρασία (°C)	Πορώδες (%)	Μέγεθος πόρων (μm)	Δείγμα
1500	62.7	2,8	
1550	61.7	5,1	AL115_30_org 200
1600	55.8	7,9	-
1500	58.7	3.4	
1550	56.8	9,7	AL115_30_org 450
1600	41.9	1.84	_
1500	54.9	2.7	ALTAR45 30 org
1550	52.5	2.8	ALTAD45_50_01g
1600	47.4	2.8	
1500	66.9	9	ALTAB45_30_org
1600	63.2	9.2	200
1500	61.4	20	ALTAR45 30 org
1550	53.4	15	AD1AD45_50_01g 450
1600			
1500	50.5	2.8	
1550	47.8	2.9	ALSD_30_org 100
1600	29.2	0.7	

Πίνακας 6.5. Επίδραση του οργανικού φορτίου και του θερμικού κύκλου έψησης στην πορώδη δομή για τα κεραμικά από αλούμινες AL115, ALTAB45, ALSD

Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι με την προσθήκη οργανικού κατάλληλης κοκκομετρίας μπορεί να γίνει πολύ καλός έλεγχος της πορώδους δομής. Όπως ήταν αναμενόμενο, η κοκκομετρία του οργανικού επηρεάζει και αυτή την κατανομή μεγέθους των πόρων. Γενικά με αυτή τη μέθοδο μπορεί να επιτευχθούν σχετικά στενές κοκκομετρικές κατανομές με τις επιθυμητές ιδιότητες όσο αφορά στο μέσο μέγεθος και το τελικό πορώδες. Παρατηρείται επίσης σημαντικότατη αύξηση του μέσου μεγέθους των πόρων κεραμικών που παρασκευάζονται από πολύ λεπτόκοκκες κόνεις ιδιαίτερα όταν η κοκκομετρία του οργανικού πρόσθετου είναι μεγάλη. Τέλος, ο συνδυασμός κατάλληλης κοκκομετρίας οργανικού φορτίου και θερμικού κύκλου έψησης αποτελεί ένα αποδοτικό τρόπο ελέγχου της πορώδους δομής.

Δ. Επίδραση της χρήσης μιγμάτων κόνεων στην πορώδη δομή

Επιπλέον, εξετάσθηκε η επίδραση μιγμάτων των κόνεων αλουμίνας στην πορώδη δομή. Για τη μελέτη επιλέχθηκαν οι χονδρόκοκκες AL115 και ALTAB45, 300 και 1000 καθώς όπως προέκυψε, λόγω του μεγάλου μεγέθους κόκκων, δίνουν μεγάλα μεγέθη πόρων. Έτσι, η μάζα που προέκυψε από τη σύνθεση κατά 80 % αλουμίνας Tabular 0-300 και κατά 20% αλουμίνας Tabular 0-1000 δίνει ελαφρά μειωμένο μέσο μέγεθος πόρων σε σχέση με την καθαρή 0-300 Tabular αλούμινα (9,17 μm), αλλά σαφώς αυξημένο πορώδες (53.9 %) (Σχήμα 6.9).



Σχήμα 6.9: Σύγκριση των κατανομών μεγέθους πόρων των κεραμικών που προκύπτουν από την ανάμειζη κόνεων αλουμίνας διαφορετικής κοκκομετρίας

Το μίγμα που προκύπτει από τη χονδρόκοκκη (ALTAB1000) και την λεπτόκοκκη ALTAB45 οδήγησε σε αύξηση του πορώδους μέχρι και 62% και σε μέγεθος πόρων 35 μm εμφάνισε όμως μειωμένες μηχανικές αντοχές (Πίνακας 6.6). Εξαιτίας των περιορισμένων μηγανικών ιδιοτήτων των παραπάνω δοκιμίων μελετήθηκε η ανάμειξη της αδρανοποιημένης χονδρόκοκκης ALTAB45 και της αλούμινας AL115 με ή χωρίς την προσθήκη οργανικού φορτίου ονομαστικής κατανομής 100μm. Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της πορώδους δομής το πορώδες με αυτή την ανάμειξη δεν αυξάνεται σημαντικά ωστόσο όμως με τη προσθήκη οργανικού πρόσθετου φτάνει το 58%. Ομοίως, το μέσο μέγεθος πόρων κυμαίνεται στα 2μm και 10 μm αντίστοιχα. Η ερμηνεία της δομής που προκύπτει με τη χρήση μιγμάτων κόνεων έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας, με σκοπό τη δημιουργία κεραμικών υψηλής πυκνότητας.[30, 78, 81, 84, 91, 109]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μελετών, η δημιουργία της πυκνής δομής καθορίζεται από την αναλογία λεπτών/χονδρών σωματιδίων των αρχικών κόνεων. Όσο μεγαλύτερο είναι το εύρος τιμών του μεγέθους των κόκκων του μίγματος και μεγαλύτερο το ποσοστό των λεπτόκοκκων, τόσο μεγαλύτερη είναι και η πυκνότητα της δομής. Στη παρούσα μελέτη που επιδιωκόμενο αποτέλεσμα αποτελεί η δημιουργία πορώδους δομής, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη των αντίστροφων αναλογιών (δηλαδή δημιουργία μιγμάτων με μεγάλο ποσοστό χονδρών και μικρό εύρος κατανομής) οδηγεί στη δημιουργία πορώδους δομής.

Ε. Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων πυροσυσσωματωμένων δοκιμίων

Μια άλλη σημαντική παράμετρος που καθορίζει την αποτελεσματική εφαρμογή των πορωδών κεραμικών στο χώρο της διήθησης είναι η αντοχή τους σε κάμψη. Οι τιμές της αντοχής πρέπει να βρίσκονται σε ένα εύρος τιμών μεγαλύτερο των 5 MPa ενώ ταυτόχρονα πρέπει να εξασφαλίζεται και η διατήρηση του πορώδους (>40%) [1]. Με γνώμονα τη παραπάνω θεώρηση, οι τιμές των αντοχών σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα του πορώδους αποτέλεσαν το βασικότερο κριτήριο για την τελική επιλογή των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν στον τομέα της διήθησης.

Η μέτρηση της αντοχής σε κάμψη 3 σημείων πραγματοποιήθηκε σε όλα τα δοκίμια που ψήθηκαν στις θερμοκρασίες που έγινε και η μελέτη της πορώδους δομής. Από το Σχήμα 6.10 παρατηρείται ότι η αντοχή σε κάμψη μεταβάλλεται ανάλογα με το πορώδες. Παράλληλα προκύπτει ότι μεγαλύτερη τιμή αντοχής σε κάμψη παρουσιάζει η αλούμινα SD(ALSD1200) και ακολουθούν οι AL115 και η ALTAB45. Η αυξημένη τιμή της μηχανικής αντοχής των δειγμάτων δε μπορεί να ερμηνευθεί βάσει των αντίστοιχων τιμών του πορώδους καθώς η τιμή τους θεωρείται υψηλή (40%-45%). Η μορφή της αρχικής κατανομής των πρώτων υλών και ο τρόπος ανάμειξής τους συνδέεται με τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων. Έτσι, όσο πιο ευρεία είναι η κατανομή των κόκκων τόσο πιο μικρή είναι και η αντοχή που παρουσίαζαν. Η αλούμινα SD λόγω του τρόπου παρασκευής της ήταν ιδιαίτερα ομοιογενής και παρουσίαζε το μικρότερο πορώδες και μέγεθος πόρων, γι αυτό και παρουσίαζε τις μεγαλύτερες τιμές αντοχής. Για την επιβεβαίωση της συσχέτισης κατανομής και αντοχών πραγματοποιήθηκε και ανάλυση της μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Σχήμα 6.11).

Από το Σχήμα 6.10 παρατηρείται επίσης ότι η προσθήκη οργανικού φορτίου υποβιβάζει τις μηχανικές αντοχές των κεραμικών και μάλιστα η προσθήκη οργανικού μεγαλύτερης κοκκομετρίας οδηγεί σε μείωση των αντοχών κατά 75% περίπου.

Πέρα από τα χαρακτηριστικά της αρχικής κόνεως και η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών (Πίνακας 6.6). Λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας τα κεραμικά βρίσκονται σε προχωρημένο στάδιο πυροσυσσωμάτωσης οπότε μειώνεται το πορώδες και αποκτούν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Οι αντοχές εξίσου μειώνονται με την αύξηση της κοκκομετρίας του οργανικού προσθέτου.



Σχήμα 6.10. Αντοχή σε κάμψη διαφόρων αλουμινών με και χωρίς τη προσθήκη οργανικού φορτίου (α) AL115 (β) ALTAB45 (γ) ALSD (δ) μείγμα κόνεων μετά από έψησή τους στους 1500 °C.

Πίνακας 6.6. Αντοχή σε κάμψη διαφόρων αλουμινών με και χωρίς τη προσθήκη οργανικού φορτίου AL115, ALTAB45, ALSD και μίγματος κόνεων μετά από έψησή τους στους 1600 °C.

Σύνθεση	Αντοχή (Mpa) 1600°C	Σύνθεση	Αντοχή (Mpa) 1600°C	Σύνθεση	Αντοχή (Mpa) 1600°C	Σύνθεση	Αντοχή (Mpa) 1600°C
AL115	22 ±2,5	ALTAB45	24,75 ±2,2	ALSD	37,2 ±3,49	ALTAB45- AL115	13,2±3,13
AL115 30 org 100	14,2 ±2,1	ALTAB45 30 org 100	13,5 ±2,2	ALSD1200	40,1 ±5,19	ALTAB45- AL115 30 org 100	3.1±3,49
AL115 30 org 200	5,72±1,2	ALTAB45 30 org 200	7,82 ±3,17	ALSD 30org100	21,2 ±2,8	ALTAB (0- 1)-ALTAB 45	4,2 ±3,23

AL115 30 org 400	5,1 ±1,3	ALTAB45 30 org 450	2,53 ±2,1		ALTAB (0- 300)-ALTAB (0-1)	2.8 ±2,4
		ALTAB300	20.6±1,2			

Ζ. Μελέτη της μικροδομής των κεραμικών

Στο Σχήμα 6.11 παρουσιάζεται η μικροδομή των κεραμικών από τις αλούμινες AL115, ALTAB45 και ALSD μετά από έψησή τους στους 1500 ⁰C.

Η αλούμινα 115-25 έχει μέσο μέγεθος κόκκων γύρω στα 2μm ενώ οι κόκκοι είναι ιδιαίτερα ομοιογενείς. Η δομή χαρακτηρίζεται πορώδης και το μέσο μέγεθος πόρων όπως αυτό προκύπτει από το σχήμα είναι περίπου 1μm και συμφωνεί με τα αποτελέσματα της ποροσιμετρίας.

Οι κόκκοι της φωτογραφίας (α) του Σχήματος 6.11 που προέρχονται από δείγματα της αλουμίνας Tab45 είναι μεγαλύτεροι από 1μm και παρουσιάζουν μικρότερη ομοιογένεια συγκριτικά με την αλούμινα AL115. Η ομοιομορφία της δομής αντανακλά και στις ιδιότητες των παραπάνω κεραμικών γι αυτό και η αλούμινα AL115 παρουσίαζε μεγαλύτερες μηχανικές αντοχές.



Σχήμα 6.11: Μικροδομή κεραμικών αλουμίνας που προέρχονται α) από την κόνι AL115 β) ALTAB45 και γ) ALSD μετά από πυροσυσσωμάτωση τους στους 1500 °C.

Όσον αφορά στην αλούμινα ALSD, αποτελείται από ομοιόμορφους σφαιρικούς κόκκους αποτέλεσμα του τρόπου παρασκευής της. Το μέσο μέγεθος των κόκκων είναι μικρότερο, ενώ οι περισσότεροι πόροι είναι μικρότεροι από 1 μm. Η ιδιαίτερα ομοιόμορφη δομή και η απουσία ρωγμών και ατελειών συνέβαλε σε αυτή τη περίπτωση στις υψηλές μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών.

6.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη της επίδρασης των αρχικών πρώτων υλών και των συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης στον έλεγχο της πορώδους δομής των κεραμικών, αποτελεί σημαντικό εργαλείο για τη παρασκευή κεραμικών με απολύτως ελεγχόμενες ιδιότητες. Οι περισσότερες μελέτες που αφορούν στα πορώδη κεραμικά επικεντρώνονται κυρίως στη μέθοδο παρασκευής, στην επιλογή νέων υλικών και στην επίδρασή τους στις ιδιότητες. Απουσιάζει ωστόσο μια συγκεντρωτική μελέτη που θα περιγράφει αναλυτικά τις παραμέτρους που ελέγχουν την πορώδη δομή και την επίδρασή τους στις βασικότερες ιδιότητες των πορωδών κεραμικών δηλαδή στο πορώδες, το μέγεθος των πόρων, την κατανομή του μεγέθους και φυσικά στις μηχανικές ιδιότητες και τη μικροδομή. Ενδεικτικά στον Πίνακα 6.7 παρουσιάζονται αποτελέσματα μελετών που αφορούν στη παρασκευή πορωδών κεραμικών από αλουμίνα.

Αναφορά	Μέθοδος παρασκευής	Μέσο ελέγχου ιδιοτήτων	Μετρούμενη ιδιότητα	Έψηση(°C)
[59]	Συμπίεση	Μέθοδος παρασκευής	Μέθοδος παρασκευής Πορώδες (20%) Μέγεθος πόρων (0,1μm)	
[110]	Συμπίεση	Μέγεθος κόνεων (3,6- 8,4-5,6μm)	Πορώδες (45%-40%- 20%) Μέγεθος πόρων(0,25- 0,16-0,11)	1400
[111]	Χύτευση	Κατανομή μεγέθους πόρων (0,2 μm)	Πορώδες (30%) στενή (50%)ευρεία	1300
[58]	Εξώθηση	Ποσοστό σχηματιστή πόρων (0-30%)	Πορώδες (5%-15%- 25%-40%) Αντοχή (30-20-18-17)	1500
[54]	Συμπίεση	Θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης	Πορώδες (40%-20%)	1200-1600

Πίνακας 6.7	Αποτελέσματα	ερευνητικών	εργασιών	που	αφορούν	τη	δημιουργία	πορωδών
κεραμικών α	πό αλουμίνα							

			Αντοχή (10-40)	
[112]	Algination Χύτευση Συμπίεση	Μέθοδος ανάμειζης Θερμοκρασία	Πορώδες 1400 (35-18-25) 1500(28-8-18) 1600(18-1-15)	1400-1600
Διατριβή	Εξώθηση	Θερμοκρασία Πορώδες Μέγεθος πόρων Κατανομή μεγέθους Χρήση μιγμάτων Προσθήκη οργανικού φορτίου	Πορώδες (40-60) Μέγεθος πόρων(0,9-30) Αντοχή σε κάμψη(2-30) Μικροδομή	1500-1600

Στην πλειοψηφία τους οι μελέτες αναφέρονται στην επίδραση μεμονωμένων παραγόντων (π.χ μέγεθος πόρων, ή θερμοκρασία) κυρίως στο πορώδες των τελικών δοκιμίων. Το πορώδες αποτελεί αναμφισβήτητα σημαντική ιδιότητα, αλλά δεν είναι επαρκές για τη μελέτη χρησιμότητας του κεραμικού. Στα πλαίσια της διατριβής γίνεται εκτίμηση συνόλου ιδιοτήτων που χαρακτηρίζουν τα κεραμικά. και παρατηρείται ότι συγκριτικά με τις υπόλοιπες εργασίες παρουσιάζουν υψηλές τιμές πορώδους και μεγέθους πόρων. Επιπλέον, οι μηχανικές αντοχές είναι ικανοποιητικές για τις συγκεκριμένες τιμές πορώδους.

Τα βασικά συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη είναι ότι τα χαρακτηριστικά των αρχικών κόνεων επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την πορώδη δομή και κατά συνέπεια τις μηχανικές ιδιότητες των παραγόμενων κεραμικών προϊόντων. Ιδιαίτερη σημασία έχει η μορφή της κοκκομετρικής της αρχικής κόνεως. Έτσι, η στενή κατανομή κοκκομετρική κατανομή οδηγεί σε επίσης στενή κατανομή μεγέθους πόρων του κεραμικού και κατά συνέπεια στη δημιουργία ομοιόμορφων πόρων και κόκκων. Επιπλέον παρέχει αυξημένο πορώδες.

Ένας επίσης σημαντικός παράγοντας που ελέγχει τις ιδιότητες των παραγόμενων δοκιμίων είναι η προσθήκη και η κοκκομετρία οργανικού φορτίου. Παρατηρήθηκε οτι με την αύξηση της κοκκομετρίας του οργανικού προσθέτου επήλθε σημαντική αύξηση του μέσου μεγέθους πόρων και του πορώδους αλλά μειώνονταν αισθητά οι μηχανικές αντοχές.

Επομένως, μέσω του ελέγχου των κατάλληλων ιδιοτήτων είναι δυνατό να προκαθοριστούν οι τελικές ιδιότητες από τη φάση του σχεδιασμού. Έτσι, μπορούν να παρασκευασθούν κεραμικά με ιδιότητες που ελέγχονται κατά βούληση βάσει της απαιτούμενης εφαρμογής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^2

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΦΙΛΤΡΩΝ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πορώδη κεραμικά φίλτρα καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως φίλτρα, μεμβράνες, φορείς καταλυτών, ηλεκτρολυτών, εναλλάκτες θερμότητας κ.ά. Βασική ιδιότητα των πορωδών υλικών που τα καθιστά αποτελεσματικά στη χρήση τους αποτελεί το υψηλό πορώδες και το ελεγχόμενο μέγεθος πόρων που μπορούν να ρυθμιστούν κατά βούληση. Η παρασκευή πορωδών υλικών με ελεγχόμενες ιδιότητες αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης της προηγούμενης ενότητας. Βάσει των αποτελεσμάτων της μελέτης προκύπτει ότι ο έλεγχος της πορώδους δομής επηρεάζεται σημαντικά από το είδος και τη κοκκομετρία των αρχικών κόνεων, το κατάλληλο συνδυασμό κόνεων, τη χρήση οργανικών προσθέτων που δημιουργούν πορώδες κατά τη καύση τους, τη θερμοκρασία πυροσσυσωμάτωσης. Με την εφαρμογή των παραπάνω παραγόντων ελέγχου προκύπτουν δομές με υψηλό πορώδες, όμως παρουσιάζεται το πρόβλημα ότι οι μηχανικές αντοχές των παραγόμενων πορωδών κεραμικών φίλτρων είναι χαμηλές, ως αποτέλεσμα και σε αντιστάθμισμα

² Τμήματα του συγκεκριμένου κεφαλαίου έχουν δημοσιευτεί στα:

^{1.} A. Kritikaki, A. Tsetsekou, "Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol-gel derived nanometer alumina: Effect of mixing method," in *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, issue 9, pp. 1603-1611, 2009

A.Tsetsekou, A. Kritikaki, E.Tsioutsioulikli, "Nanoalumina Sol-Gel Synthesis and Application for Strengthening Porous Ceramics," *in proceedings of the 10th International Conference of European Ceramic Society*, Berlin, Germany, 2007.

Α. Κρητικάκη, Α. Τσετσέκου, C. Hille, "Επίδραση της χρήσης νανοκόνεων στην ανάπτυξη κεραμικών φίλτρων ελεγχόμενης πορώδους δομής," 4° Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, Αθήνα, 2005.

Α. Κρητικάκη, Α. Τσετσέκου "Ενισχυμένα πορώδη κεραμικά φίλτρα, Διπλ. Ευρεσιτεχνίας Αρ.Νο 1005950, OBI Μάρτιος 2007, Αθήνα.

του υψηλού πορώδους. Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου είναι η μελέτη παρασκευής πορωδών υλικών για κεραμικά φίλτρα που χαρακτηρίζονται από υψηλό πορώδες και ελεγχόμενο μέγεθος πόρων, ιδιότητες που μπορούν να ρυθμιστούν κατά βούληση, με το μεγάλο πλεονέκτημα ότι τα εν λόγω πορώδη υλικά εμφανίζουν σημαντικά ενισχυμένες μηχανικές αντοχές.

Τα κεραμικά φίλτρα που μελετήθηκαν προκύπτουν από την ανάμειξη της συμβατικής σκόνης α-αλούμινας (AL115) με νανοκόνεις. Όπως αναφέρθηκε εκτενώς και στη βιβλιογραφική ανασκόπηση, η χρήση νανοκόνεων ενισχύει την πορώδη δομή και βοηθάει στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Στην παρούσα εργασία γίνεται εκτενής μελέτη της επίδρασης του τρόπου ανάμειξης των νανοκόνεων στη πορώδη δομή και γίνεται προσπάθεια ερμηνείας της σημαντικής ενίσχυσης που παρατηρήθηκε στο πορώδες και τις αντοχές (μέχρι και 300%) η οποία δεν είναι αναμενόμενη καθώς η αύξηση του πορώδους είναι γνωστό ότι δεν μπορεί να επιτυγχάνει υψηλές μηχανικές αντοχές.

7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα πορώδη κεραμικά παρασκευάστηκαν με την ανάμειξη της εμπορικής ααλούμινας (AL115) και νανοκόνεων που παράγονται με τη μέθοδο διάλυσης– ζελατινοποίησης (sol-gel). Η ανάμειξη των συστατικών πραγματοποιήθηκε με διαφορετικούς τρόπους για τη μελέτη της επίδρασης της μεθόδου ανάμειξης στις ιδιότητες των κεραμικών. Ειδικότερα, τα νανοσωματίδια προστίθενται είτε ως ξηρή σκόνη (γ-αλούμινα), είτε ως αιώρημα (διάλυμα βαιμίτη) σε ποσοστό 2-20% κ.β. επί της εμπορικής σκόνης. Ο προσδιορισμός της ποσότητας των νανοκόνεων που αντιστοιχεί σε κάθε ποσοστό ρυθμίζεται, από τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων υδρόλυσης και συμπύκνωσης- πολυμερισμού που λαμβάνουν χώρα στη μέθοδο διάλυσης-ζελατινοποίησης (Παράρτημα). Οι παραγόμενες κόνεις μορφοποιήθηκαν σε δισκία (Ø45mm) και ράβδους (Ø1cm, μήκους 14 cm), μέσω εμβολικού εξωθητή αφού αρχικά παρασκευάστηκαν εύπλαστες κεραμικές μάζες σε εργαστηριακό αναμεικτήριο τύπου ζ-blade.

7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7.3.1 Χαρακτηριστικά δομής νανοσωματιδίων

Για την μελέτη της ανάμειξης τα νανοσωματίδια προστίθενται είτε ώς σκόνη (γ αλούμινα) είτε ως αιώρημα. Στην πρώτη περίπτωση η μοριακή αναλογία που χρησιμοποιήθηκε ήταν (Al(NO₃)₃/H₂O/NH₃ = 1/33/3,2) Το προκύπτον gel παρέμεινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για μία ημέρα και ακολούθησε η έψησή του σε διαφορετικές θερμοκρασίες (400 °C -600 °C -800 °C και 1000°C). Από τα αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ, και της ειδικής επιφάνειας επιλέχθηκε η θερμοκρασία των 600 °C ως αναφοράς για τη παρασκευή των νανοκόνεων γ- αλούμινας. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 7.1 οι τιμές της ειδικής επιφάνειας μειώνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αυξημένη τιμή της ειδικής επιφάνειας στους 400 °C συνδέεται με την ύπαρξη μιας ενδιάμεσης άμορφης φάσης αλούμινας όπως φαίνεται και στο ακτινοδιάγραμμα (Παράρτημα). Στους 600 °C ωστόσο αρχίζει η κρυστάλλωση της γ-αλούμινας και η ειδική επιφάνεια είναι αρκετά μεγάλη. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για το αιώρημα νανοκόνεων. Η μοριακή αναλογία που χρησιμοποιήθηκε ήταν (Al(NO₃)₃/H₂O/NH₃ = 1/66/3,2) και η θερμοκρασία έψησης 400 °C.

Πίνακας 7.1: Αποτελέσματα ειδικής επιφάνειας των νανοκόνεων αλούμινας που προκύπτουν από τη μοριακή αναλογία ($Al(NO3)_3/H2O/NH_3 = 1/33/3, 2$) μετά από έψηση σε διάφορες θερμοκρασίες.

Θερμοκρασία έψησης (°C)	Ειδική επιφάνεια (m ² /gr)		
400	305		
600	210		
800	159		
1000	22		

Όσον αφορά την ειδική επιφάνεια για το αιώρημα νανοκόνεων, είναι εξίσου υψηλή και φτάνει τα 196 m²/gr. Οι μεγάλες τιμές της ειδικής επιφάνειας σχετίζονται με την ύπαρξη και μικρού μεγέθους σωματιδίων. Έτσι, τα αποτελέσματα από τη μελέτη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Σχήμα 7.1) επιβεβαιώνουν την ύπαρξη κόκκων μεταξύ 18-25 nm, ωστόσο όμως κυριαρχούν τα έντονα συσσωματώματα που εμποδίζουν την ακριβή μέτρηση. Για το αιώρημα των νανοκόνεων το υλικό εμφανίζεται εξίσου λεπτόκοκκο με μέσα μεγέθη κόκκων μεταξύ 6-12nm, ενώ απουσιάζουν τα έντονα συσσωματώματα.



Σχήμα 7.1 Φωτογραφίες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Philips model XL 30 ESEM) για: α) τις νανοκόνεις γ- αλούμινας και β) για το αιώρημα βαιμίτη

7.3.2 Ανάμειξη συμβατικής σκόνης α-αλούμινας -νανοκόνεων

Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μέθοδο πραγματοποιείται αρχικά ξηρή λειοτρίβηση της νανοσκόνης, γ-Al₂O₃ σε πλανητικό μύλο (Pulverisette 6, Fritsch) στις 180 rpm για 1 ώρα για την εξάλειψη των συσσωματωμάτων. Το μίγμα νανοκόνεων και εμπορικής σκόνης α-αλούμινας είτε προτίθεται ως έχει απευθείας στο αναμεικτήριο, είτε προστίθεται με τη μορφή αιωρήματος (80% κ.β. μίγμα νανοκόνεων, 20%β. νερό 1% β. κδιασπορέας) αφού αρχικά έχει γίνει υγρή λειοτριβηση για 2 ώρες.

Τα αποτελέσματα του πορώδους και της αντοχής σε κάμψη συναρτήσει της ποσότητας νανοκόνεων και για τις δύο μεθόδους ανάμειξης στις δυο θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.2. Παρατηρείται ότι με την αύξηση του ποσοστού των νανοκόνεων αυξάνει και το πορώδες το οποίο παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή με τη προσθήκη 8% κ.β νανοκόνεων και στη συνέχεια η περαιτέρω προσθήκη μειώνει το πορώδες. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται εντονότερα στα κεραμικά που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1500 °C. (Σχήμα 7.2α,β). Αντίστοιχα, το μέγεθος πόρων παρουσιάζει την ίδια τάση και αυξάνεται κατά ένα ποσοστό περίπου 30% όταν προστίθενται 8% νανοκόνεις, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μείωση μέχρι την τιμή του 1 μm (Σχήμα 7.3).



Σχήμα 7.2 Επίδραση του ποσοστού σε νανοκόνεις στο πορώδες και την αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων που προκύπτουν με απευθείας ανάμειζη μίγματος συμβατικής αλούμιναςνανοκόνεων και έχουν πυροσυσσωματωθεί στους α)1500 °C c) 1600 °C και με υγρή λειοτρίβηση του μίγματος στις αντίστοιχες θερμοκρασίες b)1500 °C d) 1600 °C.







⁽β)

Σχήμα 7.3. Κατανομή μεγέθους πόρων των δοκιμίων α) που προκύπτουν με απευθείας ανάμειζη μίγματος συμβατικής αλούμινας-νανοκόνεων και β) και με υγρή λειοτρίβηση του μίγματος μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1500 °C.

Όσον αφορά τσις μηχανικές αντοχές παρατηρείται σημαντική αύξηση της τάξης του 50-70% (ανάλογα με τη μέθοδο ανάμειξης και τη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης με τη προσθήκη 4%-6% κ.β. νανοσωματιδίων. Έτσι για παράδειγμα το δείγμα που περιέχει 4% κ.β. νανοσωματίδια και έχει πυροσυσσωματωθεί στους 1600 °C παρουσιάζει 40% πορώδες και αντοχή σε κάμψη 35MPa. Αντίστοιχη τιμή πορώδους παρουσιάζει και το κεραμικό χωρίς τη προσθήκη νανοσωματιδίων. Όμως η αντοχή που επιτυγχάνεται είναι 17MPa. Επομένως, ρυθμίζοντας το ποσοστό

νανοσωματιδίων, τον τρόπο ανάμειξής τους και τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης, είναι δυνατό να παρασκευασθούν κεραμικά με ελεγχόμενες ιδιότητες.

Τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης συμφωνούν και με την εργασία των Li et al. [113], οι οποίοι παρασκεύασαν κεραμικά από μίγμα κόνεων α-αλούμινας, καολίνη και νανοσωματίδια αλούμινας μέχρι (5%) με ισοστατική συμπίεση και παρατήρησαν μια σημαντική μείωση της πυκνότητας για τα δείγματα που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1510°C. Όσον αφορά στην αντοχή σε κάμψη και τη δυσθραυστότητα, αυξάνονταν με τη προσθήκη νανοσωματιδίων και παρουσίαζαν τη μέγιστη τιμή σε ποσοστό 2%. Ενώ δεν δόθηκε εξήγηση για την αύξηση του πορώδους, η ενίσχυση των μηγανικών ιδιοτήτων αποδόθηκε στην δημιουργία νέων επαφών εξαιτίας των υψηλών ρυθμών διάχυσης των νανοσωματιδίων στα όρια των κόκκων. Παράλληλα, σε μελέτη τους οι Li et al [84], επίσης παρατήρησαν μείωση της πυκνότητας σε δείγματα που πυροσυσσωματώθηκαν σε γαμηλές θερμοκρασίες (1400 °C), με τη προσθήκη λεπτόκοκκης α-αλούμινας σε ποσοστό 10%-30% κ.β. επί μιας συμβατικής χονδρόκοκκης αλουμίνας. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στην ύπαρξη πόρων που βρίσκονται ανάμεσα σε μικρούς κόκκους, οι οποίοι δε μπορούν να απομακρυνθούν κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης. Η ανάλυση της μικροδομής των κεραμικών που περιέχουν 6% κ.β. νανοκόνεις και την εμπορική α- αλούμινα και έχουν πυροσυσσωματωθεί στους 1600 °C παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.4 Όπως παρατηρείται, τα κεραμικά που δεν περιέχουν νανοκόνεις (Σχήμα 7.4 a,β) παρουσιάζουν μια πιο ανομοιογενή δομή που αφορά τόσο στο μέγεθος όσο και στο σχήμα των κοκκων. Οι περισσότεροι κόκκοι έχουν επιμηκυνθεί και παρουσιάζουν μια ευρεία κατανομή μεγέθους, ενώ είναι ιδιαίτερα αισθητή η περιορισμένη ανάπτυξη επαφών μεταξύ των κόκκων. Σε αντίθεση, τα δοκίμια που περιείχαν 6%κ.β. νανοκόνεις παρουσιάζουν πιο ομοιόμορφη δομή που αποτελείται κυρίως από ισομεγέθεις κόκκους πιο στενής κοκκομετρικής κατανομής, ενώ επίσης είναι εμφανές ότι οι επαφές μεταξύ των κόκκων είναι πολύ καλύτερα ανεπτυγμένες (βέλη, Σχήμα 7.4).



Σχήμα 7.4. Ανάλυση μικροδομής των κεραμικών που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1600 °C α), β) χωρίς τη προσθήκη νανοκόνεων γ,δ) με απευθείας ανάμειζη μίγματος συμβατικής αλούμινας-νανοκόνεων και ε,ζ) με υγρή λειοτρίβηση του μίγματος. Οι κύκλοι υποδεικνύουν τις ανομοιογένειες της δομής και τα βέλη τις επαφές μεταζύ των σωματιδίων.

Ωστόσο παρόλη την καλύτερη ομοιογένεια της δομής στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με απλή ανάμειξη παρατηρούνται μεγάλα συσσωματώματα (Σχήμα 7.4, α,γ,κύκλος) ενώ και στα δείγματα που έχουν υποστεί υγρή λειοτρίβηση εντοπίζονται ορισμένοι μεγάλοι κόκκοι (Σχήμα 7.4. ε) γεγονός που υποδηλώνει την μέτρια διασπορά της νανοφάσης στην σκόνη αλουμίνας. Η παρουσία μεγάλων κόκκων και συσσωματωμάτων γίνεται πιο αισθητή με τη προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού νανοκόνεων.

Οι αλλαγές στη μικροδομή που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης και συνδέονται με την παρουσία των νανοσωματιδίων βοηθούν στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων του πορώδους και της αντοχής. Η προσθήκη

νανοσωματιδίων ευνοεί τη δημιουργία λαιμών από τα αρχικά στάδια της πυροσυσσωμάτωσης, καθώς λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους, διαθέτουν μεγαλύτερη επιφανειακή ενέργεια (αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου) και πυροσυσσωματώνονται ταχύτερα από τους πιο χονδρόκοκκους κόκκους της εμπορικής αλούμινας. Η δημιουργία των επαφών μεταξύ των κόκκων έχει ως συνέπεια τον σχηματισμό λιγότερων αλλά μεγαλύτερων κόκκων από τους αρχικά μικρότερους. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην επιβράδυνση των μηχανισμών πυκνοποίησης κατά τη διάρκεια των τελικών σταδίων της πυροσυσσωμάτωσης με αποτέλεσμα την δημιουργία πορώδους και την ισχυροποίηση των δεσμών μεταξύ των κόκκων [83, 85].

Βάσει της παραπάνω ερμηνείας η αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων θα οδηγούσε στη δημιουργία νέων επαφών με τους κόκκους της εμπορικής αλουμίνας και σε αύξηση του πορώδους. Ωστόσο όμως, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων πέρα του ποσοστού 8% κ.β. συνέβαλε στη μείωση της τιμής του πορώδους, λόγω του συνδυασμού ταχύτερης κινητικής πυροσυσσωμάτωσης και καλύτερης διευθέτησης των κόκκων. Το αποτέλεσμα συμφωνεί και με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας [31, 77, 81, 109, 114]. Η καλύτερη διευθέτηση των κόκκων στη περίπτωση χρήσης πρώτης ύλης με δίκορφη κατανομή, έχει συζητηθεί πολύ στη βιβλιογραφία και αναφέρεται ότι η βέλτιστη διευθέτηση επιτυγχάνεται όταν το ποσοστό των πολύ λεπτόκοκκων σωματιδίων είναι περίπου 20%-30% κ.β, γιατί τότε γεμίζουν τα κενά ανάμεσα στους μεγάλους κόκκους με τους μικρούς κόκκους. Είναι προφανές ότι η ομοιογένεια της δομής παίζει σημαντικό ρόλο σε αυτό το σύνθετο φαινόμενο της ταυτόχρονης αύξησης αντοχής και πορώδους. Αυτό διότι όταν τα νανοσωματίδια δημιουργούν συσσωματώματα, συγκεντρώνονται στα κενά που αφήνουν οι πιο χονδροί κόκκοι ακόμη και όταν το ποσοστό των προστιθέμενων νανοσωματιδίων είναι μικρό, με αποτέλεσμα η επίδραση στο πορώδες να είναι μειωμένη. Αυτό θα μπορούσε να δικαιολογήσει τις υψλότερες τιμές πορώδους στα κεραμικά από αλουμίνα που είχαν υποστεί υγρή λειοτρίβηση, λόγω καλύτερης ομοιογένειας χωρίς ωστόσο το αποτέλεσμα να είναι σημαντικά.

Η τάση που παρατηρήθηκε στο πορώδες αντανακλάται και στην αντοχή η οποία μετά από μια αρχική αύξηση, στη συνέχεια ελαττώνεται αργά καθώς το πορώδες συνεχίζει να αυξάνει μέχρι τη μέγιστη τιμή του. Η αναφερθείσα αυξανόμενη παρουσία συσσωματωμάτων,με την αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων μπορεί να επηρεάζει την περαιτέρω αύξηση των αντοχών. Σε μελέτη οι Deng et al [85] παρατήρησαν ότι η ομοιομορφία της μικροδομής δειγμάτων ζιρκονίας που περιείχαν νανοσωματίδια συνέβαλε στη δημιουργία υψηλής αντοχής πορωδών υλικών. Πάντως, στη συνέχεια, καθώς το πορώδες μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων η αντοχή αυξάνεται ξανά, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στους ταχύτερους ρυθμούς διάχυσης των νανοσωματιδίων που διευκολύνουν τις διεργασίες μεγέθυνσης των κόκκων έναντι της πυκνοποίησης [31, 32, 83, 85].

Η συμπεριφορά των μιγμάτων κόνεων με απλή ανάμειξη και υγρή λειοτρίβηση κατά τη διάρκεια της θέρμανσης μελετήθηκε επίσης με μέτρηση διαστολομετρίας (Σχήμα 7.5).



Σχήμα 7.5 Συγκριτικό διάγραμμα διαστολομετρίας α) των μιγμάτων εμπορικής σκόνης αλούμινας-ναοκόνεων που προκύπτουν με απλή ανάμιζη β) των μιγμάτων εμπορικής σκόνης αλούμινας-νανοκόνεων που έχουν υποστεί υγρή λειοτρίβηση

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την υπόθεση για ταχύτερους ρυθμούς στα αρχικά στάδια της πυροσυσσωμάτωσης. Από το Σχήμα 7.5 α,β παρατηρείται ότι η αύξηση του ποσοστού των νανοκόνεων συνδέεται με τη μείωση της θερμοκρασίας έναρξης της πυροσυσσωμάτωσης και την πιο απότομη κλίση της καμπύλης συρρίκνωσης. Σύμφωνα με τα δεδομένα από τη βιβλιογραφία η γ-αλούμινα αρχικά μετασχηματίζεται σε θ-αλούμινα και αυτή τελικώς σε α-αλούμινα γύρω στους 1100°C μέσω ενός διαχυσιακού μετασχηματισμού πυρήνωσης και απότομη συρρίκνωση στη θερμοκρασία μετασχηματισμού [115]. Στην παρούσα μελέτη δεν εμφανίζεται καθαρά αυτό το φαινόμενο της έντονης συρρίκνωσης στους 1100°C πιθανόν λόγω του μικρού

ποσοστού νανοκόνεων. Τέλος, δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες αλλαγές στη συμπεριφορά των δειγμάτων λόγω του διαφορετικού τρόπου ανάμειξης.

7.3.3 Ανάμειξη συμβατικής σκόνης α-αλούμινας -αιωρήματος νανοκόνεων

Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη μέθοδο ανάμειξης, η εμπορική σκόνη α-αλουμίνας προστίθεται στο αιώρημα (sol) πριν τη δημιουργία του σημείου ζελατινοποίησης. Το προκύπτον αιώρημα παραμένει υπό έντονη ανάδευση για γήρανση (24 ώρες) και ακολουθεί η ξήρανση και έψηση του στους 400°C. Το μίγμα κόνεων που προκύπτει αντιστοιχεί σε ποσοστό 2-20% κ.β. νανοσωματιδίων επί της ποσότητας της εμπορικής σκόνης (Παράρτημα). Επιχειρήθηκαν δύο τρόποι ανάμειξης για τη βελτίωση της διασποράς των νανοσωματιδίων στην μητρική φάση της εμπορικής αλουμίνας. Το προκύπτον μίγμα εφόσον λειοτριβηθεί σε πλανητικό μύλο για την εξάλειψη των συσσωματωμάτων προστίθεται στο αναμεικτήριο. Η δεύτερη μέθοδος αφορά στη δημιουργία αιωρήματος από το μίγμα κόνεων για τη μορφοποίηση του με τη μέθοδο της ξήρανσης δια ψεκασμού.

Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζεται η επίδραση του ποσοστού των νανοσωματιδίων στο πορώδες και η αντοχή σε κάμψη για τα κεραμικά που προκύπτουν και από τις δύο μεθόδους ανάμειξης. Παρατηρείται ότι αυξάνοντας το ποσοστό των νανοκόνεων αυξάνεται και το πορώδες μέχρι το σημείο που προστίθενται 8-10% κ.β. νανοσωματίδια οπότε και στη συνέχεια ακολουθείται πτωτική τάση. Για τα κεραμικά που προκύπτουν με απλή ανάμειξη, η μέγιστη τιμή του πορώδους μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1500°C είναι αυξημένη κατά 36% σε σχέση με τη τιμή του πορώδους των κεραμικών χωρίς τη προσθήκη νανοσωματιδίων (Σχήμα 7.6α). Παρόμοια τάση, αλλά με μικρότερες τιμές πορώδους παρουσιάζουν τα κεραμικά που προκύπτουν με το επιπλέον στάδιο της ξήρανσης δια ψεκασμού στην ίδια θερμοκρασία έψησης (Σχήμα 7.6γ). Αντίθετα, στην υψηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των 1600°C τα κεραμικά που προκύπτουν με τη μέθοδο της ξήρανσης δια ψεκασμού παρουσιάζουν πολύ έντονη αύξηση (81% αύξηση) (Σχήμα 7.6 δ) του πορώδους με τη προσθήκη νανοσωματιδίων προσεγγίζοντας την τιμή του πορώδους που επιτυγχάνεται στα κεραμικά από απλή ανάμειξη κατά 36% σε σχέση βερμοκρασία του ποροκύπτουν με το επιπλείον στάδιο της ξήρανσης δια ψεκασμού στην ίδια θεριοδους παρουσιάζουν πολύ έντονη αύξηση (81% αύξηση) (Σχήμα 7.6 δ) του πορώδους με τη προσθήκη νανοσωματιδίων προσεγγίζοντας την τιμή του



Σχήμα 7.6. Επίδραση του ποσοστού σε νανοκόνεις στο πορώδες και την αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων που προκύπτουν με απευθείας ανάμειζη μίγματος συμβατικής αλούμιναςαιωρήματος νανοσωματιδίων και έχουν πυροσυσσωματωθεί στους α)1500 °C c) 1600 °C και με ζήρανση δια ψεκασμού του μίγματος στις αντίστοιχες θερμοκρασίες b)1500 °C d) 1600 °C.

Όσον αφορά στις τιμές του μεγέθους πόρων, δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές με την προσθήκη των νανοσωματιδίων. Στα αποτελέσματα της πορώδους δομής (Σχήμα 7.7 α,β). παρατηρείται ότι οι τιμές του πορώδους για τα δείγματα που έχουν υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού είναι μικρότερες από τα κεραμικά με απλή ανάμειξη. Η διαφορά στις τιμές οφείλεται στην διεργασία της ψευδοκοκκοποίησης η οποία οδηγεί σε δομές με στενή κοκκομετρική κατανομή και δέσιμο των κόκκων.

Οι τιμές των αντοχών παρουσιάζουν αρκετά υψηλές τιμές σε αντιστοιχία με τις υψηλές τιμές του πορώδους. Οι τιμές και στις δυο περιπτώσεις ανάμειξης παρουσιάζουν αύξηση κατά 400-500% έναντι των κεραμικών χωρίς νανοσωματίδια. Οι Kwon et.al [31], σε μελέτη τους παρατήρησαν, ότι οι τιμές των αντοχών σε κάμψη κεραμικών που προέρχονται από μίγματα χονδρόκοκκης αλούμινας- βαιμίτη, είναι 2-4 φορές μεγαλύτερη από την αντοχή της χονδρόκοκκης αλούμινας. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούσαν ωστόσο σε ποσοστό νανοσωματιδίων μεταξύ 30-70% και πορώδες της τάξης του 35%.



(α)



(β)

Σχήμα 7.7. Κατανομή μεγέθους πόρων των δοκιμίων α) που προκύπτουν με απευθείας ανάμειζη μίγματος συμβατικής αλούμινας-αιωρήματος νανοσωματιδίων και β) και ζήρανση δια ψεκασμού του μίγματος μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1500 °C.

Η ανάλυση της μικροδομής για τα κεραμικά που περιέχουν 6% κ.β. νανοσωματίδια και έχουν πυροσυσσωματωθεί στους 1600°C παρουσιάζεται στο σχήμα 7.8 γ,δ. Στη περίπτωση των κεραμικών που έχουν υποστεί ξήρανση δια ψεκασμού, η ομοιογένεια της μικροδομής είναι ιδιαίτερα αισθητή. Επιπλέον, η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων είναι επίσης ιδιαίτερα ομοιόμορφη, γεγονός που οφείλεται στην επίτευξη καλής ομογενοποίησης και διασποράς των νανοσωματιδίων στη μητρική φάση. Αναφορικά με τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με απλή ανάμειξη, η μικροδομή παρουσιάζεται λιγότερο ομοιόμορφη καθώς παρουσιάζονται μικρά συσσωματώματα. Γενικά, παρουσιάζεται στενή κατανομή μεγέθους των σωματιδίων και δεν εμφανίζονται ατέλειες στη δομή.



Σχήμα 7.8 Σχήμα 7.4. Ανάλυση μικροδομής των κεραμικών που πυροσυσσωματώθηκαν στους 1600 °C α),β) με απευθείας ανάμειζη μίγματος συμβατικής αλούμινας-αιωρήματος νανοκόνεων και γ,δ) με ζήρανση δια ψεκασμού του μίγματος. Οι κύκλοι υποδεικνύουν τις ανομοιογένειες της δομής και τα βέλη τις επαφές μεταζύ των σωματιδίων.

Η καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων μπορεί να παρατηρηθεί και από τα αποτελέσματα της διαστολομετρίας. Η αύξηση του ποσοστού των νανοκόνεων επιδρά στην ταχύτερη έναρξη της πυροσυσσωμάτωσης. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στη περίπτωση των κεραμικών που μορφοποιήθηκαν με ξήρανση δια ψεκασμού όπου η θερμοκρασία έναρξης της πυροσυσσωμάτωσης υποβιβάζεται πάνω από 200°C (Σχήμα 7.9 β). Ειδικότερα, τα κεραμικά που παρασκευάστηκαν με τις παρούσες μεθόδους ανάμιξης, παρουσιάζουν μικρότερες τιμές έναρξης του φαινομένου της πυρουσσωμάτωσης συγκριτικά και με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των νανοκόνεων της προηγούμενης ενότητας. Η μείωση της θερμοκρασίας έναρξης και σε αυτή τη περίπτωση είναι αποτέλεσμα της προσθήκης των νανοκόνεων που λόγω δραστικότητας ξεκινούν τις διαδικασίες διάχυσης από σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 7.8 Συγκριτικό διάγραμμα διαστολομετρίας α) των μιγμάτων εμπορικής σκόνης αλούμινας-αιωρήματος νανοκόνεων β) των μιγμάτων εμπορικής σκόνης αλούμιναςαιωρήματος νανοκόνεων που έχουν υποστεί ζήρανση δια ψεκασμού

Η εντυπωσιακή διαφορά των αποτελεσμάτων της πορώδους δομής, της αντοχής και της συμπεριφοράς κατά την πυροσυσσωμάτωση είναι αποτέλεσμα της ομοιογένειας της ανάμιξης που επιτυγχάνεται με τις συγκεκριμένες μεθόδους. Έτσι, όταν πραγματοποιείται ανάμιξη της νανοσκόνης με τη εμπορική σκόνη μέσω του sol, η ενίσχυση φαίνεται να είναι αποτέλεσμα της επικάλυψης των σωματιδίων της συμβατικής σκόνης από τα νανοσωματίδια. Η επικάλυψη ουσιαστικά σχηματίζει ένα ισχυρά προσκολλημένο υμένιο γύρω από την εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων της συμβατικής κεραμικής κόνεως (Σχήμα 7.10 α,β). Αυτή η επικάλυψη της συμβατικής μικροκρυσταλικής κόνεως με το νανουλικό επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη συμπεριφορά της, καθόσον της προσδίδει τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά χαρακτηριστικά της.



Σχήμα 7.9. α,β: Επικάλυψη της εμπορικής σκόνης με νανοσωματίδια α) απλή ανάμειζη αιωρήματος βαιμίτη-εμπορικής σκόνης β) μορφοποίηση του μίγματος με ζήρανση δια ψεκασμού

Συνεπώς, κατά τη διεργασία της θερμικής κατεργασίας, τα νανοσωματίδια, πυροσυσσωματώνονται με τη συμβατική σκόνη σχηματίζοντας συνδετικές γέφυρες, ενισχύοντας έτσι τις τελικές αντοχές. Η επιτυχία της μεθόδου έγκειται στην όσο πιο ομοιογενή κατανομή των διεσπαρμένων νανοσωματιδίων στην μητρική φάση.

Σε γενικές γραμμές ένα συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί από τις συγκεκριμένες μεθόδους ανάμιξης είναι ότι προσδίδουν υψηλές τιμές πορώδους και ταυτόχρονα υψηλές μηχανικές αντοχές. Έτσι, ενώ τα κεραμικά από την εμπορική αλούμινα παρουσιάζουν πορώδες 41% και αντοχή σε κάμψη 17MPa, τα κεραμικά που προκύπτουν από απλή ανάμειξη παρουσιάζουν πορώδες 41% αλλά αντοχή σε κάμψη 81 MPa (~5 φορές μεγαλύτερη). Αντίστοιχα με τη μέθοδο της ξήρανσης δια ψεκασμού προκύπτουν κεραμικά με πορώδες 44% και αντίστοιχα αντοχή σε κάμψη της τάξης των 71 MPa.

7.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κεραμικά φίλτρα που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης χαρακτηρίζονται από υψηλό πορώδες και ελεγχόμενο μέγεθος πόρων, ιδιότητες που μπορούν να ρυθμιστούν κατά βούληση, ενώ ταυτόχρονα τα εν λόγω πορώδη υλικά εμφανίζουν σημαντικά ενισχυμένες μηχανικές αντοχές.

Η ρύθμιση των επιθυμητών για την εφαρμογή της διήθησης ιδιοτήτων είναι αποτέλεσμα της προσθήκης διαφορετικών ποσοστών νανοσωματιδίων (2-20%κ.β.), και των διαφορετικών τρόπων ανάμειξή τους με την εμπορική κεραμική σκόνη ααλούμινας. Αναφορικά με τους τρόπους ανάμειξης, οι δοκιμές έδειξαν ότι ανάλογα με την μέθοδο προκύπτουν και διαφορετικά αποτελέσματα. Όταν η διασπορά είναι καλύτερη το τελικό υλικό καταλήγει να είναι περισσότερο ενισχυμένο. Έτσι παρατηρήθηκε αύξηση του πορώδους σε όλες τις μεθόδους μέχρι μια μέγιστη τιμή και μετά ελάττωσή του. Ταυτόχρονα όμως παρά την αύξηση του πορώδους, παρατηρήθηκε σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων που στη περίπτωση των κεραμικών που προκύπτουν με ανάμειξη νανοκόνεων γ αλούμινας φτάνει το 100%, ενώ στη περίπτωση του αιωρήματος βαιμίτη η αύξηση είναι της τάξης του 300-500%.

КЕФАЛАІО 8³

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ (ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ/ ΑΝΟΡΓΑΝΩΝ) ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΙΣΧΥΡΑ ΠΡΟΣ-ΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ ΣΤΟ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΗΣ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΔΟΜΗΣ ΓΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ

8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Την τελευταία δεκαετία έγιναν εκτεταμένες έρευνες για τη σύνθεση και τη μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων δενδριμερών και υπερδιακλαδισμένων πολυμερών με έμφαση στις εφαρμογές στους στο τομέα της φαρμακευτικής ως φορείς φαρμάκων [116], στην εκχύλιση διαλυμάτων [117], την επεξεργασία χρωμάτων [118]. Με σκοπό την μείωση του κόστους των αρχικών πρώτων υλών, οι έρευνες επικεντρώθηκαν στη χρήση κατάλληλα τροποποιημένων δενδριτικών πολυμερών, τα οποία σχηματίζουν κοιλότητες της τάξης της νανοκλίμακας, εντός των οποίων εγκλωβίζονται οι λιπόφιλες ενώσεις. Σε μελέτη τους οι Arkas et.al [96], παρασκεύασαν λεπτά φιλμ τροποποιώντας το υπερδιακλαδισμένο πολυμερές PEI και απομάκρυναν επιτυχώς πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες από το νερό. Η απομάκρυνση είναι αποτέλεσμα των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των πολυμερών καθώς επίσης και των δομικών χαρακτηριστικών τους (μήκος αλυσίδας, αριθμός δακτυλίων).

³ Τμήματα του συγκεκριμένου κεφαλαίου έχουν δημοσιευτεί στα:

Tsetsekou, A., Arkas, M., Kritikaki, A., Simonetis, S., Tsiourvas, D., "Optimization of hybrid hyperbranched polymer/ceramic filters for the efficient absorption of polyaromatic hydrocarbons from water," *in Journal of Membrane Science*, vol. 311, issue.1-2, pp. 128-135, 2008.

Τα κεραμικά υλικά καλύπτουν επίσης ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών στον τομέα των φίλτρων. Ενδεικτικά αναφέρεται η χρήση τους για το διαχωρισμό αερίων [51], καθαρισμό νερού, την επεξεργασία αποβλήτων κ.ά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η χρήση των κεραμικών μεμβρανών που όπως έχει ήδη αναφερθεί και στο θεωρητικό μέρος καλύπτουν πλήθος εφαρμογών στη περιοχή της μικροδιήθησης, της υπερδιήθησης και της νανοδιήθησης. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν έναντι των οργανικών μεμβρανών εστιάζονται στην υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, στις υψηλές μηχανικές ιδιότητες και στην δυνατότητα επαναχρησιμοποίησής τους. [11, 119-126].

Ο συνδυασμός των δύο αυτών υλικών αποτελεί μια νέα τεχνική δημιουργίας φίλτρων η οποία εμπεριέχει το καλύτερο συνδυασμό χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των αρχικών υλικών. Με αυτή τη τεχνική, εναποτίθενται ισχυρά προσροφητικά πολυμερικά υμένια στο εσωτερικό της δομής πορωδών κεραμικών υποστρωμάτων. Οι υβριδικές μεμβράνες που δημιουργούνται διαθέτουν την ιδιότητα νανοσπόγγων που γαρακτηρίζει τα πολυμερικά υμένια και επιπλέον την ελεγχόμενη πορώδη δομή και τις διηθητικές ικανότητες των πορωδών κεραμικών. Σκοπός του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η μελέτη συσχέτισης των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των κεραμικών υποστρωμάτων (πορώδες, μέγεθος πόρων, επιφάνεια) με την προσροφητική ικανότητα των υβριδικών πολυμερικών κεραμικών μεμβρανών. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκε η απομάκρυνση πολυαρωματικών υδρογονανθράκων από ρυπασμένο νερό. Πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη και η βελτιστοποίηση της διαδικασίας εναπόθεσης των οργανικών υμενίων στις κεραμικές μεμβράνες για την δυνατότητα περαιτέρω χρήση τους σε πιλοτικό επίπεδο, σε μονάδες καθαρισμού νερού. Τρία διαφορετικά πορώδη κεραμικά φίλτρα από αλουμίνα χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα, ενώ το υπερδιακλαδισμένο πολυμερές PEI5 τροποποιημένο με τη προσθήκη κατάλληλης λειτουργικής ομάδας (C8), αποτέλεσε το προσροφητικό υμένιο.

8.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα κεραμικά φίλτρα που επιλέχθηκαν ως φορείς των υποστρωμάτων παρουσιάζουν απολύτως ελεγχόμενες ιδιότητες (πορώδες, μέγεθος πόρων) όπως προέκυψε από τη μελέτη του τρίτου κεφαλαίου, και ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις συνθήκες του πειράματος. Τα κεραμικά υποστρώματα μορφοποιήθηκαν με εξώθηση σε μονόλιθους 52 καναλιών (μήκος 25 mm, διάμετρος 25 mm) και η έψηση τους έγινε στους 1500°C.

Ο εμποτισμός των υποστρωμάτων με τα πολυμερικά υμένια πραγματοποιήθηκε με τη χρήση διαφορετικών συγκεντρώσεων του διαλύματος του πολυμερούς, ενώ το ποσοστό του πολυμερούς που έχει εναποτεθεί, υπολογίζεται από τη διαφορά βάρους πριν και μετά τη διαδικασία επικάλυψης.

Για τα πειράματα διήθησης χρησιμοποιείται η μέθοδος της κατά μέτωπο τροφοδοσίας (dead-end). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ελέγχεται η ύπαρξη διαρροών από το σύστημα, με μετρήσεις της συγκέντρωσης στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος. Ως τροφοδοσία χρησιμοποιείται διπλά αποσταγμένο νερό στο οποίο έχει προστεθεί ο υπό μελέτη ρύπος με γνωστή συγκέντρωση (200 ppb). Η μελέτη αφορά την ικανότητα των μεμβρανών να απομακρύνουν πολαρωματικούς υδρογονάνθρακες και συγκεκριμένα β-Ναφθένιο και Φαινανθρένιο από το νερό. Η αποτελεσματικότητα της διεργασίας επιβεβαιώνεται με τη μέτρηση της συγκέντρωσης στην είσοδο και την έξοδο και την έξοδο της διάταξης.

8.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα κεραμικά υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν επιλέχθηκαν βάσει των διαφορετικών τιμών πορώδους και μεγέθους πόρων που παρουσιάζουν (Πίνακας 8.1.), καθώς ζητούμενο της μελέτης αποτελεί και η επίδραση των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των κεραμικών στην προσροφητική ικανότητα των υβριδικών φίλτρων.

Φίλτρο	Πορώδες (%)	Μέσο μέγεθος πόρων (μm)	Ειδική επιφάνεια (m²/gr)	
ALTAB30_0RG_100 (A)	62	5,3	3,48	
ALTAB45 (B)	49	7,1	2,75	
ALTAB(80%)- AL115(20%)- 30_ORG_100 (C)	31	3,5	2,24	

T ′ 01	17 /	1.0	c /	,	,	1 /
Πινακας 8.1.	Χαρακτηριστικα	πορωδους	δομης των	κεραμικων υποσ	στρωματων	αλουμίνας
	, ,	, .	1 1 *	, ,	, ,	
Όπως έχει ήδη αναφερθεί και στο πειραματικό μέρος, ο εμποτισμός των κεραμικών πραγματοποιήθηκε με εμβάπτισή τους σε διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης πολυμερούς. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αποδεικνύουν ότι το ποσοστό εμποτισμού που επιτυγχάνεται είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση του πολυμερούς (0,2-30%κ.β.), ενώ το μέγιστό ποσοστό που παρατηρήθηκε φτάνει το 25% και αντιστοιχεί στη προσθήκη πολυμερούς με συγκέντρωση στο διάλυμα 30% κ.β.



Σχήμα 8.1. Συσχέτιση ποσοστού εμποτισμού με τη συγκέντρωση του πολυμερούς PEI5-C8.

Όσον αφορά στην επίδραση των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των κεραμικών, παρατηρείται ότι ο εμποτισμός επηρεάζεται από το πορώδες και την ειδική επιφάνεια των φίλτρων. (Σχήματα 8.2, 8.3). Από το σχήμα 8.2 φαίνεται ότι το ποσοστό εμποτισμού αυξάνεται γραμμικά σε σχέση με την επιφάνεια των φίλτρων, άρα η συνολική επιφάνεια των φίλτρων εμποτίζεται από το πολυμερές. Σε μελέτη τους οι Tsetsekou et. al [127], αναφέρουν ότι η φόρτιση παρουσιάζει σχεδόν τέλεια συσχέτιση με το μέγεθος των πόρων ενώ επηρεάζεται και από το πορώδες.



Σχήμα 8.2. Συσχέτιση ειδικής επιφάνειας με το λόγο του ποσοστού εμποτισμού και τη συγκέντρωση του πολυμερούς PEI5-C8.



Σχήμα 8.3. Συσχέτιση πορώδους με το λόγο του ποσοστού εμποτισμού και τη συγκέντρωση του πολυμερούς PEI5-C8.

Τα υπό μελέτη υβριδικά φίλτρα χρησιμοποιήθηκαν όπως αναφέρθηκε για τη διήθηση κατά μέτωπο δείγματος νερού που περιέχει γνωστές συγκεντρώσεις ναφθενίου και φαινανθρενίου. Κατά την πειραματική διαδικασία, η μέγιστη ποσότητα νερού που χρησιμοποιήθηκε έφτανε τα 400 mL. Επιπλέον, για την συσχέτιση της προσροφητικής ικανότητας με τα χαρακτηριστικά των φίλτρων πραγματοποιήθηκαν τα ίδια πειράματα και στα κενά φίλτρα. Η μελέτη της διηθητικής ικανότητας των

φίλτρων αποδεικνύει ότι σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη του πολυμερούς ενισχύει την προσροφητική ικανότητα των φίλτρων (Σχήμα 8.4).



Σχήμα 8.3. Ποσοστό φαινανθρενίου που απομένει στο διάλυμα μετά τη διαδικασία διήθησης με τα φίλτρα τύπου Α, Β και C.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον ωστόσο παρουσιάζει το γεγονός ότι τα φίλτρα που παρουσιάζουν μεγαλύτερα ποσοστά εμποτισμού επιδεικνύουν μικρότερες τιμές κατακράτησης του φαινανθρενίου. Παράλληλα, η αύξηση της ποσότητας του διερχόμενου νερού συνδέεται με σχετικά μικρή μείωση της συγκράτησης του ρύπου. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο στα φίλτρα τύπου C που έχουν και τις μικρότερες τιμές πορώδους και μεγέθους πόρων. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην εναπόθεση υψηλής συγκέντρωσης του πολυμερούς στην επιφάνεια και στους πόρους των φίλτρων, που έχει ως συνέπεια το κλείσιμο των πόρων και τη μείωση της επιφάνειας. Η βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας με τη προσθήκη μικρότερου ποσοστού (0,2%κ.β.) πολυμερούς, ελαχιστοποιεί την πιθανότητα κλεισίματος των πόρων, παρουσιάζει όμως φαινόμενα κορεσμού με την αύξηση της ποσότητας του νερού. Η περιοχή συγκέντρωσης που φαίνεται να επιδεικνύει καλύτερη συμπεριφορά είναι μεταξύ 1% και 5%.κ.β. πολυμερούς. Για την βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας των φίλτρων Α και C δοκιμάσθηκαν διαδοχικοί εμποτισμοί των κεραμικών υποστρωμάτων. Η διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει αρχικά εμποτισμό με μικρή συγκέντρωση πολυμερούς, ακολουθεί ξήρανση και τέλος επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία αλλά με εμβάπτιση σε διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης πολυμερούς. Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής βελτίωσε τις προσροφητικές ικανότητες των φίλτρων Α (Σχήμα 8.4). Όπως παρατηρείται, το 95% περίπου του συνολικού ποσοστού του φαινανθρενίου απομακρύνεται μέσω της διήθησης με τα κεραμικά φίλτρα Α, και επιπλέον το ποσοστό απομάκρυνσης διατηρείται σταθερό παρά την αύξηση της διερχόμενης ποσότητας νερού. Ανάλογα αποτελέσματα παρατηρούνται και στα φίλτρα C, τα οποία επιδεικνύουν την καλύτερη συμπεριφορά τόσο ως προς το ποσοστό κατακράτησης, αλλά και ως προς τη σταθερότητα της διηθητικής ικανότητας με τον όγκο του διερχόμενου νερού, όταν έχει εφαρμοσθεί η τεχνική του διπλού εμποτισμού.



Σχήμα 8.4 Ποσοστό φαινανθρενίου που απομένει στο διάλυμα μετά τη διαδικασία εφαρμογής διαδοχικών εμποτισμών του πολυμερούς στα κεραμικά φίλτρα Α και C.

Επιπλέον, για τα συγκεριμένα φίλρα η έρευνα συνεχίστηκε με τη μελέτη απομάκρυνσης ναφθενίου από δείγμα νερού. Ο συγκεκριμένος ρυπαντής είναι 1000 φορές περισσότερο υδατοδιαλυτός από το φαινανθρένιο. Γενικά, περισσότερο υδρόφιλα μόρια παρουσιάζουν μικρότερη πιθανότητα να προσροφηθούν από τα λιπόφιλα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή [96, 97]. Παρά τον υδρόφιλο χαρακτήρα του ναφθενίου, η χρήση διαδοχικών εμποτισμών με διαλύματα λιπόφιλων πολυμερών οδήγησε σε υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του μελετούμενου ρύπου (μέχρι και 55% κ.β).



Σχήμα 8.5. Ποσοστό ναφθενίου που απομένει στο διάλυμα μετά τη διαδικασία εφαρμογής διαδοχικών εμποτισμών του πολυμερούς στα κεραμικά φίλτρα C.

Η συμπεριφορά των υβριδικών μεμβρανών μελετήθηκε και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 8.6, καθώς το ποσοστό του πολυμερούς αυξάνει, η επιφάνεια των πόρων καλύπτεται πλήρως από το στρώμα του πολυμερούς. Παρατήρηση σε μεγαλύτερη μεγέθυνση της επικάλυψης με το πολυμερές (Σχήμα 8.7) δείχνει ότι η προσθήκη μεγαλύτερου ποσοστού πολυμερούς αν και σχηματίζει στρώμα πάχους περίπου 10nm, κατάλληλο για προσρόφηση, δεν καλύπτει ομοιόμορφα την επιφάνεια του κεραμικού. Παράλληλα αισθητή είναι και η παρουσία ρωγμών που προκύπτουν από τις τάσεις που αναπτύσσονται κατά τη διαδικασία της ξήρανσης. Όσον αφορά στην επικάλυψη με τη χρήση διαδοχικών ή μικρών ποσοστών εμποτισμού, είναι περισσότερο ομοιόμορφη και ρωγμές παρατηρούνται μόνο στις άκρες των πόρων. Το πάχος των υμενίων σε αυτή τη περίπτωση φτάνει μόλις τα 2-3 nm.



Σχήμα 8.6. Ανάλυση τη μικροδομής του υβριδικού φίλτρου που προέκυψε με εμποτισμό α)7,5% PEI5-C8 του φίλτρου τύπου B και β) 22% PEI5-C8 του φίλτρου τύπου A.



Σχήμα 8.7 Ανάλυση τη μικροδομής του υβριδικού φίλτρου που πρέκευψε με εμποτισμό α)22% PEI5-C8 του φίλτρου τύπου Α (αριστερή στήλη)και β) 0,5/3.3% PEI5-C8 του φίλτρου τύπου Β(δεξιά στήλη).

Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων έγιναν επιπλέον πειράματα ποροσιμετρίας υδραργύρου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η εναπόθεση της πολυμερούς επικάλυψης οδηγεί σε φράξιμο των πόρων το οποίο είναι πιο έντονο όσο η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος εμποτισμού είναι (Σχήμα 8.8). Πράγματι, η αύξηση του ποσοστού εμποτισμού μειώνει το πορώδες και το μέγεθος πόρων, γεγονός που φάνηκε επίσης



και από τις εικόνες του μικροσκοπίου που έδειχναν κλείσιμο των πόρων

Σχήμα 8.8 Κατανομή μεγέθους πόρων των φίλτρων τύπου Α,Β,C, που εμποτίστηκαν με διαφορετικά ποσοστά PEI5-C8.

Φαίνεται ότι το γρήγορο φράξιμο των μικρών πόρων μειώνει την πρόσβαση στους μεγαλύτερους οδηγώντας σε περαιτέρω απώλεια του προσβάσιμου όγκου των ωθώντας τελικά με αυτό τον τρόπο την κατανομή μεγέθους πόρων προς μικρότερες τιμές. Με τη διαδικασία ωστόσο των διαδοχικών εμποτισμών, η μείωση του πορώδους είναι μικρότερη συγκριτικά με τις τιμές που παρουσίαζε με τις μεμονωμένες συγκεντρώσεις του πολυμερούς. Άρα, σε αυτή τη περίπτωση το φράξιμο των πόρων είναι σαφώς λιγότερο έντονο. Η ερμηνεία αυτού του φαινομένου πιθανώς συνδέεται με τη διαφορά που υπάρχει ανάμεσα στην επιφανειακή τάση του πυκνού διαλύματος όταν αυτό εφαρμόζεται στη γυμνή επιφάνεια του κεραμικού ή στην επιφάνεια που είναι καλυμμένη με ένα πρώτο στρώμα. Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι οι συνθήκες διαβροχής και οι διεπιφανειακές ενέργειες επηρεάζουν σημαντικά την συμπεριφορά του συστήματος υμενίου- φίλτρου [128]. Γενικά, πολύ καλή διαβροχή του κεραμικού φίλτρου από το υμένιο πραγματοποιείται όταν η γωνία επαφής είναι μικρότερη των 90°, η επιφανειακή ενέργεια του στερεού (της αλούμινας) είναι μεγάλη, ενώ ταυτόχρονα η ελεύθερη ενέργεια της υγρής επιφάνειας και της διεπιφάνειας υγρού-στερεού είναι μικρές. Μικρή ενέργεια της υγρής φάσης μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση πολύ αραιού διαλύματος πολυμερούς (το οποίο από μόνο έχει μεγάλη επιφανειακή ενέργεια). Σε αντίθετη περίπτωση η διαβροχή δεν είναι καλή και παρεμποδίζεται η διείσδυση του τροποποιημένου υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς στην πορώδη δομή του κεραμικού υποστρώματος και η ομοιογενής κάλυψή της. Εξίσου σημαντική με την διαβρεξιμότητα είναι και η δυναμική της επιφάνειας [129]. Φαινόμενα υστέρησης παρατηρούνται εξαιτίας της τραχύτητας της επιφάνειας ή ρωγμών, ή λόγω ανάπτυξης ιξώδους από το διαβρέχον υγρό. Όταν, αντί υγρού χρησιμοποιείται διάλυμα, τα φαινόμενα υστέρησης είναι πιο έντονα. Επομένως, για την αποφυγή της δημιουργίας της υστέρησης, προτείνεται η χρήση αραιών διαλυμάτων για την πλήρη διαβροχή της επιφάνειας και το σχηματισμό πολύ λεπτού υμενίου στην πορώδη επιφάνεια [130]. Για να αυξηθεί το ποσοστό εμποτισμού, στη συνέχεια ακολουθεί δεύτερος εμποτισμός με πυκνότερο διάλυμα πολυμερούς. Σε αυτή την περίπτωση το διάλυμα διαβρέχει μια επιφάνεια ήδη εμποτισμένη με το πολυμερές και κατά συνέπεια η διεπιφανειακή ενέργεια αναμένεται να παίρνει πολύ μικρή τιμή και άρα σε αυτή την περίπτωση η διαβροχή είναι πολύ καλή και η επικάλυψη πολύ ομοιογενής [131-133].

134

8.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο εμποτισμός διαφορετικών πορωδών υποστρωμάτων αλουμίνας με τροποποιημένα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή (PEI5-C8) συντελεί στη δημιουργία σύνθετων οργανικών/ανόργανων φίλτρων που συνδυάζουν τις ιδιότητες των πολυμερών και τις προσροφητικές ικανότητες των κεραμικών. Τα συγκεκριμένα υβριδικά φίλτρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθαρισμό του νερού από πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες. Από τη μελέτη προκύπτει ότι το ποσοστό εμποτισμού είναι απευθείας ανάλογο με τη συγκέντρωση του πολυμερούς, ενώ η φόρτιση των κεραμικών είναι ανάλογη με τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής τους και ιδιαίτερα με την πορώδη επιφάνεια.

Η επιφάνεια των κεραμικών μπορεί να εμποτιστεί με ένα ομοιόμορφου πάχους στρώμα πολυμερούς με μία μέθοδο δύο διαδοχικών εμποτισμών η οποία συμβάλλει στο να αποφευχθεί το φράξιμο των πόρων από τη διείσδυση του πολυμερούς. Επιπλέον, η παραπάνω διαδικασία αποτρέπει και τη μεγάλη μείωση του πορώδους και του μεγέθους των πόρων που είναι αποτέλεσμα του κλεισίματος των πόρων. Το πάχος της επικάλυψης είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση του πολυμερούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΗΘΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΝΕΡΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΩΝ

9.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντικείμενο του κεφαλαίου αποτελεί η μελέτη της διηθητικής ικανότητας διαφορετικών υποστρωμάτων αλουμίνας στην περιοχή της μικροδιήθησης, για την απομάκρυνση φαινολικών ενώσεων από τα υγρά απόβλητα ελαιουργείου. Η μελέτη εστιάζει στην επίδραση των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής των κεραμικών (πορώδες, κατανομή μεγέθους πόρων) στα χαρακτηριστικά της διήθησης (πυκνότητα ροής, μείωση της ροής) και στην ικανότητα διαχωρισμού (συντελεστής συγκράτησης). Τα κεραμικά φίλτρα χαρακτηρίζονται πλήρως ως προς τις ιδιότητές τους με ποροσιμετρία Hg, ενώ ο έλεγχος της απομάκρυνσης των φαινολών πραγματοποιείται με μετρήσεις της συγκέντρωσης του αποβλήτου πριν και μετά τη διήθηση.

9.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα πειράματα μικροδιήθησης πραγματοποιήθηκαν με τρία διαφορετικά επίπεδα υποστρώματα αλουμίνας, τα χαρακτηριστικά των οποίων παρουσιάζονται στον πίνακα 9.1. Η επιλογή στηρίχθηκε στο γεγονός ότι εκπληρώνουν τις προϋποθέσεις για μικροδιήθηση (μέγεθος πόρων 1 μm) και επιπλέον παρουσιάζουν διαφορετικές τιμές πορώδους και μεγέθους πόρων, λόγω του τρόπου παρασκευής τους. Το εμβαδό κάθε δισκίου ρυθμίζεται στα 5,2cm², ενώ το πάχος φτάνει τα 3 mm. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιγράφεται αναλυτικά στο πειραματικό μέρος. Πριν και μετά τη διήθηση των αποβλήτων διαβιβάζεται νερό για τον εντοπισμό των παρεμποδιστικών φαινομένων της ροής. Για κάθε μέτρηση εξετάζονται δύο φίλτρα.

Το υπό εξέταση διάλυμα (απόβλητα ελαιουργείου) έχει αρχικά προεπεξεργασθεί με απλή διήθηση υπό κενό για την απομάκρυνση των μεγαλύτερων σωματιδίων και

τυχόν ακαθαρσιών. Το επεξεργασμένο πλέον διάλυμα εισάγεται στη συσκευή μικροδιήθησης για τον προσδιορισμό του βαθμού απόρριψης των φαινολών.

Φίλτρο	Πορώδες (%)	Μέσο μέγεθος πόρων (μm)	
AL115	47	1	
ALTAB45	43	1,9	
ALSD	37	0,6	

Πίνακας 9.1 Κεραμικά φίλτρα αλουμίνας που χρησιμοποιήθηκαν στη μικροδιήθηση κατσίγαρου

9.3 ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΗΘΗΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ

9.3.1 Προσδιορισμός υδραυλικής αγωγιμότητας και ροής του διαλύματος

Τα πορώδη κεραμικά φίλτρα που παρασκευάστηκαν (ALTAB45, AL115, ALSD) παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι έχουν ελεγχόμενες ιδιότητες που ρυθμίζονται από τη φάση παρασκευής τους. Έτσι, παρουσιάζουν διαφορετικές κατανομές μεγέθους πόρων, πορώδους και μέσα μεγέθη πόρων ανάλογα με τις αρχικές πρώτες ύλες και τις συνθήκες που επιλέχθηκαν. Οι ιδιότητες αυτές που ρυθμίζονται κατά βούληση, καθιστούν τα συγκεκριμένα φίλτρα ικανά να χρησιμοποιηθούν στον τομέα της μικροδιήθησης. Η δομή και τα χαρακτηριστικά των φίλτρων των υποστρωμάτων είναι καθοριστικής σημασίας καθώς επηρεάζουν τις βασικότερες παραμέτρους απόδοσης των μεμβρανών όπως είναι η ροή, η διαπερατότητα και ο βαθμός συγκράτησης. Η χρήση των κεραμικών που έχουν παρασκευασθεί με ελεγχόμενες ιδιότητες ενισχύει την διηθητική ικανότητα των μεμβρανών. Η αποτελεσματικότητα της διήθησης οφείλεται στη δυνατότητα προκαθορισμού των ιδιοτήτων από τη φάση παρασκευής που έχει ως συνέπεια τη πρόβλεψη των τελικών ιδιοτήτων άρα και της συμπεριφοράς τους κατά τη διήθηση. Η πρόβλεψη γίνεται περισσότερο ρεαλιστική όταν είναι γνωστές η σύσταση και οι ιδιότητες των συστατικών που διαχωρίζονται.

Η διαπερατότητα αποτελεί σημαντική παράμετρο λειτουργίας των φίλτρων και συνδέεται άμεσα με τη δομή τους καθώς επίσης και με τη χημική τους κατάσταση (φορτίο επιφάνειας, υδρόφιλη, υδρόφοβη) [102]. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την διαπερατότητα είναι το πορώδες, το μέγεθος πόρων και το δαιδαλώδες. Για την συσχέτιση των μεγεθών αυτών έχουν αναπτυχθεί διάφορα μοντέλα που γενικά καταλήγουν σε μια σχέση της διαπερατότητας με τον παράγοντα $A = \left(\frac{\epsilon^2}{1 - \epsilon^3}\right) \times \left(\frac{d}{6}\right) \text{ four e: provides }, d: \text{ messource results}, d: \text{ messource results}$

και τη ροή του νερού. Από τις μετρήσεις της ροής του καθαρού νερού σε διάφορες πιέσεις συναρτήσει της υδραυλικής βαθμίδας (dh/dl) υπολογίσθηκε ο συντελεστής διαπερατότητας (υδραυλική αγωγιμότητα) που εκφράζει τη διαπερατότητα των φίλτρων. Αναλυτικά τα διαγράμματα της ροής του καθαρού νερού συναρτήσει του χρόνου βάσει των οποίων υπολογίζεται η διαπερατότητα παρουσιάζονται στο παράρτημα

Όπως παρατηρείται (Πίνακας 9.2), οι τιμές του συντελεστή διαπερατότητας εξαρτώνται σημαντικά από το μέγεθος πόρων των φίλτρων. Όσον αφορά στο πορώδες, παρατηρείται ότι το φίλτρο με το μικρότερο πορώδες (ALSD), έχει και το μικρότερο συντελεστή διαπερατότητας.

Φίλτρο	Πορώδες (%)	Μέσο μέγεθος πόρων (μm)	Υδραυλική αγωγιμότητα (m/s)
AL115	47	1	6,67*10 ⁻⁶
ALTAB45	43	1,9	11,67*10 ⁻⁶
ALSD	37	0,6	2,79*10 ⁻⁶

Πινακας 9.2. Υδραυλική αγωγιμότητα κεραμικών υποστρωμάτων αλουμίνας

Εκτός από τη διαπερατότητα, σημαντικός παράγοντας για την απόδοση της διεργασίας της διήθησης είναι και η ροή του διηθήματος (1/m²h). Η ροή του διηθήματος (απόνερα ελαιουργείου) μελετήθηκε συναρτήσει του γρόνου, για γρονική διάρκεια 60 λεπτών και πιέσεις 0,5-1 και 1,5 bar. Όπως φαίνεται και από τα παρακάτω σχήματα (9.1, 9.2, 9.3) η ροή σε όλα τα φίλτρα και για όλες τις πιέσεις μειώνεται με το χρόνο. Συγκεκριμένα για το φίλτρο AL115 παρατηρείται ότι η αύξηση της πίεσης υνδέεται με αύξηση των τιμών της ροής από $11(1/m^2h)$ για 0,5 bar σε $60(1/m^2h)$ για 1,5 bar. Πρακτικά όμως με τη πάροδο του χρόνου φαίνεται ότι παρουσιάζει άμεσα μείωση της ροής και η σταθερότητα της ροής διαρκεί για σύντομο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια, η ροή μειώνεται σημαντικά, πιθανώς εξαιτίας συσσώρευσης σωματιδίων στην επιφάνεια ή εσωτερικά του φίλτρου. Έτσι, μετά από περίπου 60 λεπτά ο συντελεστής μείωσης της ροής φτάνει τα 99% για την πίεση των 0,5 bar και το 100% για μεγαλύτερες πιέσεις. Το φίλτρο ALTAB45 παρουσίασε την μικρότερη αντοχή και δεν ήταν δυνατή η χρήση του σε πιέσεις μεγαλύτερες του 0,5 bar. Στις μελετούμενες πειραματικές συνθήκες παρατηρήθηκε ότι ο συντελεστής μείωσης της ροής προσεγγίζει το 100%. Η σταθερότητα της ροής διαρκεί 18 λεπτά 138

και στη συνέχεια η ροή μειώνεται απότομα πιθανόν λόγω της δημιουργίας επικαθήσεων εσωτερικά της πορώδους δομής που προκαλούν φράξιμο των πόρων. Στο τέλος της διήθησης η ροή είναι περίπου ίση με 6 l/m²h. Όσον αφορά στο φίλτρο ALSD φαίνεται ότι και σε αυτή τη περίπτωση η ροή μειώνεται με το χρόνο και μάλιστα η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μεγαλύτερο ρυθμό μείωσης της ροής του αποβλήτου (από 98% στα 0,5 bar στα 100% για μεγαλύτερες πιέσεις). Η ροή σταθεροποιείται μετά από 60 λεπτά και είναι ίση με 6 l/m²h.



Σχήμα 9.1 Ροή του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου για το φίλτρο AL115



Σχήμα 9.2 Ροή του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου για το φίλτρο ALTAB45



Σχήμα 9.3 Ροή του διαλύματος συναρτήσει του χρόνου για το φίλτρο ALTAB45

Η μείωση της ροής των διαλυμάτων συναρτήσει του χρόνου κλασσικά αποδίδεται στην εμφάνιση περιοριστικών φαινομένων όπως είναι η πόλωση της συγκέντρωσης ή το στόμωμα (fouling). Αντίστοιχα, η αύξηση της πίεσης συνδέεται με αύξηση της ροής του διαλύματος αλλά παράλληλα ταχύτερη εμφάνιση παρεμποδιστικών φαινομένων. Η αύξηση της ροής συνεπάγεται την αυξημένη συγκέντρωση στερεών σωματιδίων στην επιφάνεια ή τους πόρους της μεμβράνης και την μείωση της απόδοσης του φίλτρου. Η μειωμένη απόδοση εκδηλώνεται όπως φαίνεται και στα σχήματα 9.1, 9.2 και 9.3 με την απότομη μείωση της ροής συναρτήσει του χρόνου, για όλες τις μεμβράνες. Πέραν της ροής του διαλύματος, η παρουσία των παραπάνω φαινομένων έχει επιπτώσεις και στο βαθμό απόρριψης. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η πόλωση της συγκέντρωσης μειώνει τον βαθμό απόρριψής, λόγω της εφαρμογής δευτερεύουσας δρώσας δύναμης, ενώ το στόμωμα των πόρων αυξάνει το βαθμό απόρριψης λόγω της ελάττωσης της διαμέτρου των πόρων [63, 134].

Για την αντιμετώπιση των φαινομένων που επηρεάζουν την απόδοση των φίλτρων προτείνονται διάφορες μέθοδοι. Η διαδικασία αναστροφής της ροής (back flushing) με ρεύμα αέρα ή αζώτου φαίνεται ότι μειώνει το στρώμα εναποθέσεων στην επιφάνεια του φίλτρου και συντελεί στην ανάκτηση της ροής [33, 59, 60, 125, 135]. Επιπλέον, η λειτουργία μεμβρανών με το μηχανισμό της εφαπτομενικής τροφοδοσίας περιορίζει το σχηματισμό εναποθέσεων και καθυστερεί την δημιουργία του fouling. Μεγάλες κατασκευαστικές εταιρείες στο τομέα των μεμβρανών χρησιμοποιούν διατάξεις στις οποίες οι μεμβράνες περιστρέφονται έτσι ώστε να αποτρέπεται η αύξηση της συγκέντρωσης στερεών σωματιδίων στην επιφάνεια του φίλτρου [136].

Στη παρούσα μελέτη, δοκιμάσθηκε η χρήση ρεύματος αζώτου και η έψηση των φίλτρων στους 200°C. Μετά την διαδικασία της αναγέννησης πραγματοποιήθηκε διήθηση των απόνερων με διακοπτόμενη ροή για τα όλα τα φίλτρα. Για την AL115 η διαδικασία της αναγέννησης έγινε για πίεση 1 bar ανά 8 λεπτά. Με την εφαρμογή της ροής αζώτου οι τιμές της ροής του διαλύματος επανέρχονται στις αρχικές τιμές (πριν την εκδήλωση των φαινομένων) (Σχήμα 9.4).

Στο φίλτρο ALSD ,ο καθαρισμός διήρκησε 60 λεπτά και η διαδικασία έγινε για πίεση 0,5 bar ανά 15 λεπτά. Η ροή του απόνερου διατηρείται σε ποσοστό 85%-100% επί των τιμών πριν την εκδήλωση των φαινομένων, ενώ και η ανάκτηση του νερού προσεγγίζει το 100%. Αντίστοιχα αποτελέσματα υπέδειξε και η ALTAB45. Έτσι με τη διαδικασία καθαρισμού με νερό η καθαρή ανάκτηση του νερού από 25% φτάνει στα 100%.



Σχήμα 9.4 Αναγέννηση ροής α) AL115 και β) ALSD

9.3.2 Προσδιορισμός βαθμού απόρριψης κεραμικών υποστρωμάτων

Η μελέτη διερεύνησης της χρήσης διαφορετικών κεραμικών υποστρωμάτων αλουμίνας για την απομάκρυνση των φαινολών από απόβλητα ελαιουργείων ολοκληρώνεται με το προσδιορισμό του συντελεστή απόρριψης. Ο συντελεστής απόρριψης εκφράζει τη διαφορά των συγκεντρώσεων στη τροφοδοσία και στο πέρασμα και αποτελεί μέτρο της αποδοτικής λειτουργίας των φίλτρων. Οι τιμές της συγκέντρωσης και για τα τρία υποστρώματα προσδιορίσθηκαν αρχικά σε χρόνο 18 λεπτών και στο τέλος της διήθησης (60 λεπτά). Οι πιέσεις που μελετήθηκαν είναι 0,5-1 και 1,5 bar αντίστοιχα. Για την πίεση των 0,5 bar, όπως προέκυψε και από τη μελέτη της ροής του διαλύματος, τα φίλτρα ALTAB45 και ALSD σταθεροποιούν τη ροή για ένα χρονικό διάστημα των 18 περίπου λεπτών από την έναρξη της διήθησης και στο σημείο αυτό ο συντελεστής απόρριψης είναι 9% και 14% αντίστοιχα. Στη συνέχεια και στις δυο προπτώσεις η ροή μειώνεται απότομα πιθανόν λόγω φαινομένων ρύπανσης εσωτερικά της πορώδους δομής και το γεγονός αυτό εκδηλώνεται και από την αύξηση των τιμών του συντελεστή απόρριψης στο τέλος της διήθησης. Αναφορικά με το φίλτρο AL115 το οποίο παρουσίαζε και τις μεγαλύτερες τιμές μείωσης της ροής, ο βαθμός απόρριψης παρέμεινε σταθερός καθολη τη διάρκεια της διεργασίας.

Πίνακας 9.4. Βαθμός απόρριψης κεραμικών υποστρωμάτων για πίεση 0,5 bar.

Κεραμικό υπόστρωμα	R%(18 λεπτά)	R%(60 λεπτά)	
ALTAB45	9,17	10,5	
ALSD	14	16	
AL115	13,1	13,9	

Σε όλες τις περιπτώσεις εξαιτίας της μείωσης της ροής του διαλύματος, δοκιμάσθηκε η αναγέννηση των φίλτρων με ρεύμα αντίστροφης ροής αζώτου και μετρήθηκε εκ νέου η ροή σε όλες τις πιέσεις και ο βαθμός απόρριψης στο τέλος της διήθησης (60 λεπτά). Σε όλες τις περιπτώσεις ο βαθμός απόρριψης δεν παρουσίαζε διαφορές μετά τη διαδικασία της αναγέννησης. Η αύξηση της πίεσης επιδρά αρνητικά στο βαθμό απόρριψης των φίλτρων (Πίνακας 9.5). Η συμπεριφορά αυτή ερμηνεύεται από το γεγονός ότι η αύξηση της πίεσης συνεπάγεται και αύξηση της ροής με αποτέλεσμα τη δημιουργία φαινομένων ρύπανσης σε λιγότερο χρόνο. Τα σωματίδια που δημιουργούν τη ρύπανση με την αύξηση της πίεσης διασκορπίζονται ανομοιογενώς στη δομή του υποστρώματος προκαλώντας μείωση των πόρων. Επομένως, ο βαθμός απόρριψης σχετίζεται κυρίως με την κατανομή του μεγέθους των πόρων των υποστρωμάτων. Τα υποστρώματα που παρουσιάζουν περισσότερο ομοιόμορφη κατανομή και μικρότερα μεγέθη πόρων παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή απόρριψης.

Κεραμικό	Βαθμός Απόρριψης %			
υπόστρωμα	0,5bar	1bar	1,5bar	
ALSD	16	10,9	11,5	
AL115	13,9	4,6	5,2	

Πίνακας 9.5. Βαθμός απόρριψης συναρτήσει της πίεσης στο τέλος της διήθησης

Η απόδοση των κεραμικών υποστρωμάτων όπως προέκυψε από τις τιμές του συντελεστή απόρριψης, της υδραυλικής αγωγιμότητας και της ροής του διαλύματος συνδέεται άμεσα με τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των κεραμικών. Έτσι, η διαπερατότητα και η ροή του διαλύματος είναι ανάλογη με τις τιμές του πορώδους και του μεγέθους πόρων. Επιρόσθετα, η δημιουργία παρεμποδιστικών φαινομένων ροής συνδέεται κυρίως με την μορφή της κατανομής του μεγέθους πόρων. Όσο πιο ομοιόμορφη είναι η κατανομή των πόρων, τόσο περιορίζεται το φαινόμενο του στομώματος στη δομή τους. Ο συντελεστής απόρριψης τέλος φαίνεται ότι επηρεάζεται κυρίως από το μέγεθος των πόρων με τον οποίο μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα.

9.3.3 Μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων ελαιουργείων

Κατά την επεξεργασία του ελαιοκάρπου, πέρα της παραγωγής του ελαιολάδου λαμβάνονται μεγάλες ποσότητες ελαιοπυρήνα, καθώς και σημαντικές σε ποσότητα και όγκο οργανικού φορτίου, ποσότητες υγρών αποβλήτων. Τα απόβλητα των ελαιουργείων αποτελούνται από το νερό (80-90%) που χρησιμοποιείται στα διάφορα στάδια παραγωγής του ελαιολάδου, πτητικά και οργανικά συστατικά (7-15%), σάκχαρα (1-1,5%), αλκοόλες (0,5-8%), πρωτεΐνες, πολυφαινόλες και αιωρούμενα στερεά. Τα παραπάνω ποσοστά αποτελούν ενδεικτικές τιμές γιατί οι τιμές καθορίζονται από τη σύσταση του εδάφους, το κλίμα, το τρόπο καλλιέργειας, το βαθμό ωριμότητας των καρπών, την ποσότητα του νερού που προστίθεται, και το είδος εξοπλισμού που χρησιμοποιείται για την άλεση του ελαιοκάρπου.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον από περιβαλλοντικής άποψης αποτελεί η επεξεργασία των αποβλήτων με έμφαση στη μείωση του οργανικού φορτίου και στην ανάκτηση των πολυφαινολών. Στην διαδικασία παραγωγής ελαιολάδου οι φαινόλες περιέχονται στον καρπό και τα φύλλα της ελιάς και προσδίδουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Κατά την επεξεργασία τους είναι δυνατό ένα μεγάλο ποσοστό τους να διαλυτοποιείται και να απομακρύνεται με τα υγρά απόβλητα. Αποτέλεσμα της διάθεσής τους στο περιβάλλον αποτελεί η μετατροπή τους σε τοξικές ουσίες μέσω διαφορετικών χημικών και βιολογικών δράσεων. Σε αυτή τη περίπτωση, είναι απαραίτητη η επεξεργασία των αποβλήτων πριν τη διάθεσή τους για την απομάκρυνση των φαινολών και τη μείωση του υψηλού οργανικού φορτίου. Στη βιβλιογραφία, αναφέρονται διάφορες τεχνικές όπως η χημική και φυσική οξείδωση, η εναπόθεση σε λίμνες εξάτμισης, η αναερόβια χώνευση, η συνεπεξεργασία τους με αστικά απόβλητα σε τεχνικούς υγροβιότοπους, η προσρόφηση και η χρήση μεμβρανών (Πίνακας 9.6).

Πινάκας 9.3	Τεγνικές	επεζερνασίας	αποβλήτων	ελαιουρνείου
1111000005 7.5	10/ 11/05	chegopyworwg	onoprintiov	0.0.000070.000

Μέθοδος	Πίεση	Θερμοκρασία	Διάταξη	Απόδοση	Αναφορά
Απόσταξη	latm	95-180	0 Στήλη Πλήρης δια φαινο		[137],
Προσρόφηση (ενεργός άνθρακας)	latm	20-50	Στήλη σταθερής κλίνης	Στήλη σταθερής κλίνης 200-400 mg _{phenols} /gr _{ενεργού άνθρακα}	
Προσρόφηση (ρητίνες, ανόργανα)	latm	1.20-50 2.20-50 Αναγέννηση	Στήλη σταθερής κλίνης	80-100 mg _{phenols} /gr _{ρητινες} 200 mg _{phenols} /gr _{silicate}	[139-141],
Διεξάτμιση	1-20 Torr	20-50	Μεμβράνη	Ροή διαλύματος 0-0,3 Kg _{phenol} (l/m ² h)	[139]
Μεμβράνες	1-20 Torr	20-50	Μεμβράνη Πολυμερούς	C _{phenol} :0-5 gr/l Ταχύτητα ροής: 8 l/m ² h	[139]
Μεμβράνες	1-3 bar	20	Μεμβράνες πολυμερούς	Ροή αποβλήτου (l/m ² h): 12-25 COD απομάκρυνση: 68-78%	[142]

144

Οζόνωση	1 atm	20-50	Αντιδραστήρας με πληρωτικό υλικό	Ροή υγρού: 0,8m ³ /h C _{phenol} :6.10 ⁻⁵ gr/l	[143]
Φωτοκατάλυση οξείδωση	1 atm	20-50	Φωτοχημικό κελί	C _{phenol} :0,04gr/l	[144-146]
Βιολογική αποδόμηση	1 atm	20-50	Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης	C _{phenol} :0,04gr/l Ρυθμός απομάκρυνσης 130gr _{phenos} /Ld	[147]
Μεμβράνες	0, 5-3 bar		Κεραμική μεμβράνη α-Al ₂ O ₃ υπερδιήθησης	Απομάκρυνση ΤΟC:92-97% Ταχ. ροής: 0,2-1,68 m/s Ροή δια/τος απόνερων: 90-110 l/m ² h	[134]
Μεμβράνες	0,5-1,5 bar	22	Κεραμικά φίλτρα α-Al ₂ O ₃ ελεγχόμενων ιδιοτήτων	Συντελεστής απόρριψης φαινολών: 10%, 13 και 17% Ροή διαλ/τος απόνερων: 13-22 l/m ² h	Κρητικάκη

145

Στον τομέα της επεξεργασίας αποβλήτων ελαιουργείων οι μελέτες που αφορούν στην χρήση των κεραμικών υλικών, εντοπίζονται σε επίπεδο ερευνητικών προγραμμάτων και δεν έχουν χρησιμοποιηθεί σε πιλοτική κλίμακα. Η έρευνα στο συγκεκριμένο τομέα, αναφέρει κυρίως τη χρήση πολυμερικών μεμβρανών οι οποίες, παρουσιάζουν σημαντικές διηθητικές ικανότητες (μείωση του συνολικού οργανικού φορτίου, ανάκτηση των φαινολών) [148-151], αλλά μειονεκτούν λόγω της χαμηλής χημικής σταθερότητας και αντοχής τους και της αδυναμίας επαναχρησιμοποιήσης τους σε περίπτωση ρύπανσης. Τα μειονεκτήματα αυτά αντισταθμίζονται με τη χρήση κεραμικών μεμβρανών οι οποίες βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής φαίνεται ότι μπορούν να αποτελέσουν εξίσου σημαντικά μέσα επεξεργασίας των αποβλήτων και ανάκτησης των φαινολικών ενώσεων. Οι απολύτως ελεγχόμενες ιδιότητες που παρουσιάζουν συνετέλεσαν στις υψηλές τιμές ροής (13-22LMH) και σημαντικά ποσοστά ανάκτησης (13%-18%).

9.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κεραμικά υποστρώματα ελεγχόμενης πορώδους δομής ALTAB45, ALSD και AL115 μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φίλτρα στην περιοχή της μικροδιήθησης, καθώς παρουσιάζουν ικανοποιητικές τιμές της διαπερατότητας της ροής και του συντελεστή απόρριψης. Επιπλέον, τα φαινόμενα μείωσης της ροής που παρουσίασαν λόγω των παρεμποδιστικών φαινομένων (στόμωμα) αντιμετωπίζονται με την αναγέννηση τους με τη ροή αζώτου και έψηση του φίλτρου. Σε όλες τις περιπτώσεις μετά την αναγέννηση η ροή του διαλύματος προσεγγίζει τις αρχικές τιμές.

Η απόδοση τους συνδέεται με την δομή, που ελέγχεται κατά βούληση από το στάδιο παρασκευής τους και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κατάλληλου μεγέθους πόρων, πορώδους και κατανομής, για την απομάκρυνση σωματιδίων στην περιοχή της μικροδιήθησης. Έτσι, ανάλογα του μεγέθους των διαχωριζομένων σωματιδίων επιλέγεται και το κατάλληλα παρασκευασμένο κεραμικό φίλτρο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΡΟΣΟΜΕΙΩΜΕΝΟΥ ΑΣΤΙΚΟΥ ΛΥΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

10.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι διαχωρισμοί μέσω κεραμικών μεμβρανών αποτελούν μια πρακτική που έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας της εφαρμογής τους στην ιατρική, στη φαρμακοβιομηχανία για τη παρασκευή φαρμάκων, στη βιομηχανία τροφίμων και ποτών, στον τομέα του περιβάλλοντος. Τα τελευταία χρόνια οι έρευνες που σχετίζονται με την χρήση των κεραμικών μεμβρανών επικεντρώνονται στην ανάπτυξη των μεθόδων κατασκευής και στην βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Οι κυριότερες πρώτες ύλες για τη παρασκευή τους είναι τα οξείδια του αργιλίου, πυριτίου, ζιρκονίου και οι αναμείξεις τους, ο μοντμοριλονίτης, οι ζεόλιθοι, ο μουλίτης. Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής η ανάπτυξη της μεμβράνης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση γ-αλούμινας. Η γ-Al₂O₃ χρησιμοποιήθηκε γιατί αποτελεί ένα φθηνό υλικό με σημαντικές ιδιότητες. Η αποτελεσματικότητα των κεραμικών μεμβρανών που μελετήθηκαν, ερμηνεύεται βάσει των τιμών της διαπερατότητας, του βαθμού συγκράτησης και της συσχέτισής τους με το πορώδες, το μέγεθος πόρων και το πάχος της μεμβράνης.

Σκοπός της ενότητας της διατριβής αποτελεί η μελέτη της διηθητικής ικανότητας κεραμικών μεμβρανών που προκύπτουν από την εναπόθεση μικροπορώδους επιστρώματος γ-Al₂O₃ με την τεχνική της εμβάπτισης αιωρήματος (dip- coating). Μελετήθηκαν τα υποστρώματα που παρασκευάστηκαν στη δεύτερη ενότητα με τη χρήση νανοκόνεων και προσδιορίσθηκε η κατακράτηση πρωτεϊνών και οργανικών ενώσεων από προσομοιωμένο αστικό λύμα. Επιπλέον, εξετάστηκαν η ανάκτηση της ροής για την εύρεση των παρεμποδιστικών φαινομένων, η μείωση της ροής, και η καμπύλη μοριακού βάρους cut-off. Για την απεικόνιση του βαθμού συγκράτησης των μεμβρανών πέρα από το προσημειωμένο λύμα μελετήθηκε και διάλυμα γνωστού μοριακού βάρους PEG 2000, για την καλύτερη απεικόνιση της συμπεριφοράς της μεμβράνης.

10.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΥΠΕΡΔΙΗΘΗΣΗΣ

Ο τρόπος παρασκευής των μεμβρανών γ-αλούμινας και τα χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων α-αλούμινας έχουν περιγραφεί αναλυτικότερα σε προηγούμενα κεφάλαια. Τα κεραμικά υποστρώματα που επιλέχθηκαν περιείχαν ποσοστά 2%-10% νανοσωματιδίων (με όλες τις μεθόδους ανάμειξης), ενώ είχαν πυροσυσσωματωθεί στους 1500 °C. Η μεμβράνη υπερδιήθησης, μετά από τη διαδικασία του εμποτισμού της πυροσυσσωματώθηκε στους 600 °C και στη συνέχεια ακολούθησε ο υπολογισμός της φόρτισης, από τη διαφορά βάρους του δοκιμίου πριν και μετά την έψηση. Παράλληλα, εξετάζονταν τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης καθώς επίσης και η πορώδη δομή (μέγεθος πόρων, πορώδες) με ποροσιμετρία Hg και N₂.

Η μεμβράνη γ-αλούμινας είχε μέγεθος πόρων της τάξης των 0,1 μm όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα ποροσιμετρίας N₂. Η τιμή αυτή, δε παρουσίαζε σημαντικές αποκλίσεις καθώς ο τρόπος και οι συνθήκες παρασκευής των μεμβρανών ήταν ταυτόσημοι. Οι διαφορές στη μεμβράνη εντοπίζονταν στην κατανομή του μεγέθους των πόρων του συστήματος υποστρώματος-μεμβράνης και στο πάχος και τη μορφή της επικάλυψης.

Όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 10.1 η μεμβράνη γ-αλουμίνας χαρακτηρίζεται από στενή ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους πόρων. Το μέγεθος κόκκων της επικάλυψης σύμφωνα με την ανάλυση της μικροδομής, είναι περίπου 0,3 μm, ενώ δεν παρουσιάζονται ατέλειες και μικρορωγμές στην επιφάνειά της.



Σχήμα 10.1. Μικροδομή της μεμβράνης γ- αλούμινας α) x5000 β) x300

Στο σχήμα 10.2 παρουσιάζεται η κατανομή μεγέθους πόρων δύο διαφορετικών κεραμικών υποστρωμάτων μεμβρανών, όπως προκύπτει από τη ποροσιμετρία Hg. Το πορώδες του συστήματος υπόστρωμα-μεμβράνη για το κεραμικό ALSOL4 αυξάνεται και φτάνει το 46 % σε περιοχή με μέσο μέγεθος πόρων 0,1μm, συγκριτικά με το πορώδες του υποστρώματος που είναι της τάξης των 44 % και με μέσο μέγεθος πόρων 1 μm. Στην πλειοψηφία των κατανομών που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε η ίδια τάση (Παράρτημα).



Σχήμα 10.2 Κατανομή μεγέθους πόρων του κεραμικού που προέκυψε από ανάμειζη α) εμπορικής αλούμινας-νανοκόνεων β)εμπορικής αλούμινας-αιωρήματος νανοκόνεων (ALSOL4) με και χωρίς μεμβράνη.

Σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει εν γένει τη συμπεριφορά της μεμβράνης αποτελεί το είδος και τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος. Δεδομένου ότι η παρούσα διδακτορική διατριβή μελετά κατά κύριο λόγο τις συνθήκες παρασκευής κεραμικών με ελεγχόμενες ιδιότητες, η ερμηνεία των αποτελεσμάτων συνδέεται κυρίως με την επίδραση των χαρακτηριστικών της δομής των κεραμικών υποστρωμάτων και της μεμβράνης, στην απόδοση και τα χαρακτηριστικά της ροής του συστήματος (υπόστρωμα-μεμβράνη).

Οι τιμές της φόρτισης των δοκιμίων των διαφορετικών υποστρωμάτων αλουμίνας (ALSG, ALBM ,ALSOL2, ALSOLSD) παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. 1.

	Φόρτιση (%)					
Περιεκτικότητα νανοκόνεων	2	4	6	8	10	
ALSG	2,514	3,195	4,33	2,555	2,285	
ALBM	4,27	4,36	4,74	5,14	4,14	
ALSOL	4,63	4,29	4,903	5,278	5,99	
ALSD	4,48	4,53	4,57	4,97	4,63	

Πίνακας 10.1 Φορτίσεις κεραμικών υποστρωμάτων

Όπως παρατηρείται οι τιμές των φορτίσεων δε παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές, με εξαίρεση τα κεραμικά υποστρώματα που προκύπτουν από απλή ανάμειξη νανοκόνεων (τύπου SG). Σε όλες τις μεμβράνες παρατηρείται ότι η φόρτιση αυξάνεται μέχρι ένα ποσοστό συμμετοχής των νανοσωματιδίων και στη συνέχεια μειώνεται. Το ποσοστό αυτό ταυτίζεται με τη τιμή που είχε προκύψει στην μελέτη του πορώδους των κεραμικών υποστρωμάτων του δεύτερου κεφαλαίου (6% ALSG, 8% ALBM, 8%SOL, 8%SD) και αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη τιμή πορώδους και μεγέθους πόρων. Το ποσοστό αυτό αυτό αντιστοιχεί και στο μεγαλύτερο μέγεθος πόρων της επιφάνειας της μεμβράνης .Επίσης, παρατηρείται ότι υπάρχει αύξηση των τιμών των φορτίσεων συγκριτικά με το πορώδες και το μέγεθος των πόρων των υποστρωμάτων. Η συσχέτιση της φόρτισης με ταχαρακτηριστικά των κεραμικών υπολογίστηκε με τη στατιστική συνάρτηση correll του excel.. Αναλυτική περιγραφή της μεθόδου παορυσιάζεται στο παράρτημα.

Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.2. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται εξάρτηση της φόρτισης και των χαρακτηρστικών της πορώδους δομής του κεραμικού υποστρώματος-μεμβράνης.

((|r| ≥ 0,3). Οι κυριότερες διαφορές εντοπίζονται στο βαθμό της συσχέτισης. Έτσι, για κάθε μέθοδο ανάμιξης διαφορετικοί είναι οι παράμετροι που επηρεάζουν τη φόρτιση. Στα κεραμικά που προκύπτουν με ανάμιξη νανοκόνεων (GEL-BM), το ποσοστό φόρτισης της μεμβράνης παρουσιάζει πολύ ισχυρή συσχέτιση με το μέγεθος πόρων της μεμβάνης και του υποστρώματος, και εξαρτάται λιγότερο από το πορώδες. Οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης για τα κεραμικά που προκύπτουν από ανάμιξη διαλύματος νανοκόνεων είναι σημαντικά υψηλές και η φόρτιση παρουσιάζει σχεδόν τέλεια συσχέτιση με τα χαρακτηστικά της πορώδους δομής των κεραμικών υποστρωμάτων (πορώδες, μέγεθος πόρων) και τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης (πάχος επικάλυψης). Η σχεδόν τέλεια συσχέτιση που επιτυγχάνεται στις μεθόδους SOL και SD συνάδει με τα αποτέλεσματα του κεφαλαίου 7 σύμφωνα με το οπόιο, τα κεραμικά που προκύπουν από τις συγκριμένες μεθόδους ανάμιξης χαρακτηρίζονταν από απολύτως ελεγχόμενο πορώδες και μέγεθος πόρων, και σημαντικά ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητές, συγκριτικά με τις απλές μεθόδους (GEL,BM), λόγω της ομοιογένειας που επιτυγχάνεται κατά την ανάμιξη τους.

	Συντελεστής Συσχέτισης φόρτισης χαρακτηριστικών της πορώδους δομής υποστρώματος-μεμβράνης					
Μέθοδος ανάμιξης	Πορώδες	Μέγεθος πόρων υποστρώματος	Μέγεθος πόρων μεμβράνης	Πάχος επικάλυψης		
GEL	0,561688	0,813801	0,881689	-0,615559		
BM	0,605085	0,613485	0,73748	-0,40436		
SOL	0,970704	0,924626	0,423727	-0,93519		
SD	0,758596	0,858678	0,421659	-0,98514		

17/	10 3	F '	,		,	10	c /	,	0 1
Πινακας	102	$2.0\sigma\gamma\epsilon\tau\sigma$	$(000\tau)\sigma nc$	ναρακτηριστικ	$mv \pi n n$	mannc	dounc	υποστοωματος	-μεμκοανης
11110010005	10.2	200,0000	<i>populo</i>	λοφοιιτιμριστικ	los i nop		oopings.	one of passion of	popponis

10.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Αναλυτικότερα, η μελέτη της διηθητικής ικανότητας των μεμβρανών περιελάμβανε μέτρηση της πυκνότητας ροής του νερού (J_w) συναρτήσει της πίεσης από τα αποτελέσματα της οποίας προέκυψε η τιμή της διαπερατότητας των μεμβρανών (πειραματικό μέρος). Παράλληλα, μετρήθηκε η ροή του διαλύματος και του νερού στο τέλος της διήθησης για το προσδιορισμό της μείωσης της ροής (relative flux) και της ανάκτησης της ροής του καθαρού νερού. Οι τιμές των παραπάνω μεγεθών αποτελούν δείκτες αξιολόγησης των παρεμποδιστικών φαινομένων της ροής άρα και της αποδοτικότητας της μεμβράνης. Τέλος, από τον προσδιορισμό του βαθμού συγκράτησης όπου και υποδεικνύεται κατά πόσο οι μεμβράνες συγκρατούν τα μακρομόρια των εξεταζόμενων διαλυμάτων προσδιορίστηκε και η καμπύλη μοριακού cut off . Για το σκοπό αυτό πραγματοποιούνται πειράματα υπερδιήθησης (εφαπτομενικής τροφοδοσίας) σε κελί υπερδιήθησης της εταιρείας Amicon, εξετάζοντας 2 κεραμικές μεμβράνες κάθε φορά.

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα πραγματοποιηθεί σε δύο υποκεφάλαια ξεχωριστά για τις μεμβράνες που προκύπτουν από υποστρώματα με νανοκόνεις και αιωρήματα νανοσωματιδίων όπως ακριβώς και στο δεύτερο κεφάλαιο.

10.3.1 Μελέτη διηθητικής ικανότητας των κεραμικών μεμβρανών που προκύπτουν από τα υποστρώματα συμβατικής σκόνης α-αλούμινας –νανοκόνεων (SG,BM)

10.3.1.1. Προσδιορισμός διαπερατότητας του νερού

Η πυκνότητα ροής του καθαρού νερού $(J_{WA}, \int_{m^2h}^{1})$ συναρτήσει της πίεσης παρουσιάζεται στο σχήμα 10.3. Παρατηρείται όπως αναμένονταν από την εφαρμογή του νόμου του Darcy, μια γραμμική αύξηση της ροής συναρτήσει της πίεσης σε όλα τις κεραμικές μεμβράνες. Όσον αφορά στις μεμβράνες που προκύπτουν από απλή ανάμειξη των υποστρωμάτων (SG), καθώς και τις μεμβράνες τύπου BM, παρουσιάζουν το μέγιστο της ροής για ποσοστό 6% νανοσωματιδίων. Όσον αφορά στις τιμές της ροής συγκριτικά με το είδος των υποστρωμάτων, παρατηρείται ότι οι μεμβράνες BM παρουσιάζουν ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές.



Σχήμα 10.3 Διάγραμμα ροής-πίεσης για τις κεραμικές μεμβράνες τύπου Α) SG και β) BM. Οι τιμές της πυκνότητας ροής του νερού που παρουσιάζονται στο σχήμα 10.3 προκύπτουν από τις μετρούμενες τιμές της πυκνότητας ροής λαμβάνοντας υπόψη και τη τιμή της διαπερατότητας του νερού L_v.

Στον πίνακα 10.2 παρουσιάζονται οι τιμές της διαπερατότητας του νερού και το πάχος της μεμβράνης, ενώ παρουσιάζονται και οι τιμές του μεγέθους των πόρων υποστρώματος και μεμβράνης για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων. Το πάχος υπολογίστηκε από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και εκφράζεται σε μm, ενώ η διαπερατότητα του νερού όπως έχει ήδη αναφερθεί προκύπτει από τη κλίση του διαγράμματος της ροής καθαρού νερού και πίεσης.

Πίνακας 10.2 Χαρακτηριστικά κεραμικών μεμβρανών τύπου SG

Μεμβράνη	L _v	Μέγεθος πόρων υποστρώματος (μm)	Πορώδες %	Μέγεθος πόρων μεμβράνης (μm)	Πάχος επικάλυψης (μm)
ALSG2	52,71	0,76	41,32	0,17	84,8
ALSG4	59,11	0,81	42,82	0,16	76,8
ALSG6	74,36	1,08	48,89	0,25	63,7
ALSG8	66,83	0,86	43,87	0,15	70,34
ALSG10	71,54	1,03	46,81	0,16	68,2

Η τάση που παρατηρείται στα αποτελέσματα είναι ότι η διαπερατότητα του νερού L_v αυξάνεται ανάλογα με το μέγεθος των πόρων του υποστρώματος αλλά και της μεμβράνης. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς σύμφωνα και με τα περισσότερα μοντέλα περιγραφής των μεμβρανών υπερδιήθησης η ροή του καθαρού νερού (J_w) είναι ανάλογη του πορώδους και του μεγέθους των πόρων. Επίσης στα μοντέλα των Hagen-Poisseuille (10.1) και Karman Cozeny (10.2) εμπεριέχεται και η επίδραση του πάχους της μεμβράνης υπερδιήθησης στην ροή του καθαρού νερού.

$$J_w = \frac{n\Delta p}{128\eta B} \pi d_p^4, \qquad (10.1)$$

$$J_{w} = \frac{1\Delta p \varepsilon^{2} d_{p}^{2}}{72 \eta \omega \Psi^{2} \mathbf{B} (1-\varepsilon)^{3}} d_{g}^{2}.$$
 (10.2)

Όπου, d_g^2 : η διάμετρος του κόκκου,

$$d_p$$
: η διάμετρος του πόρου όπου $(d_P = \frac{2\epsilon d_g^2}{3(1-\epsilon)^3})$,

n: ο αριθμός των πόρων ανά μονάδα επιφάνειας,

Β: το πάχος του ενεργού στρώματος της μεμβράνης υπερδιήθησης,

η: το ιξώδες,

ε: πορώδες,

ω: συντελεστής συμπίεσης ή διαιδαλώδες,

Ψ: συντελεστής λοξότητας.

Αντίστοιχα, οι μεμβράνες που προκύπτουν από υγρή λειοτρίβηση (BM) παρουσιάζουν ανάλογη συμπεριφορά (Πίνακας 10.3). Έτσι, μεγαλύτερες τιμές της ροής του νερού και της διαπερατότητας παρουσιάζονται στα κεραμικά που έχουν μεγαλύτερο μέγεθος πόρων, (υπόστρωμα-μεμβράνη) και μικρότερο πάχος επικάλυψης [152-154]. Οι παραπάνω διαπιστώσεις επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα του βαθμού συσχέτισης (Πίνακας 10.4), σύμφωνα με τα οποία τα κεραμικά που προκύπτουν από απλή ανάμιξη (gel), φαίνεται ότι εμφανίζουν πολύ ισχυρή συσχέτιση της διαπερατότητας με το πάχος επικάλυψης και εξίσου σημαντικές συσχετίσεις με τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής. Οι αρνητικές τιμές συσχέτισης που εμφανίζει το ζεύγος μεταβλητών πάχοςδιπαερατότητα δηλώνει ότι η αύξηση της μιας μεταβλητής συνεπάγεται μείωση της άλλης, όπως προκύπτει και με τα μαθηματικά μοντέλα των Hagen-Poisseuille (10.1) και Karman Cozeny (10.2). Αντίσοιχα, οι τιμές του πορώδους και του μεγέθους πόροων παρουσιάζουν θετικές συσχετίσεις. Όσον αφορά στα κεραμικά που προκύπτυν με υγρή λειοτρίβηση (BM), φαίνεται ότι παρουσιάζουν μικρότερες συσχετίσεις με τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής, των υποστρωμάτων, και η διαπερατότητα επηρεάζεται κυρίως από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης.

Μεμβράνη	L_v	Μέγεθος πόρων υποστρώματος (μm)	Πορώδες (%)	Μέγεθος πόρων μεμβράνης (μm)	Πάχος επικάλυψης (μm)
ALSG2BM	71,34	0,98	44,36	0,16	84,8
ALSG4BM	66,76	0,90	46,4	0,15	76,8
ALSG6BM	86,30	1,16	47,58	0,19	63,7
ALSG8BM	77,98	1,13	53,2	0,176	70,34
ALSG10BM	77,00	1,07	50,3	0,169	68,2

Πίνακας 10.3. Χαρακτηριστικά κεραμικών μεμβρανών τύπου ΒΜ.

Η ασθενής εξάρτηση των τιμών της διαπερατότητας με τα χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων αποδίδεται στην ανομοιγένεια της ανάμιξης που είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων και ακανόνιστων κόκκων καθώς και συσσωματωμάτων που παρεμποδίζουν τη ροή διαμέσου των πόρων, άρα και τη διαπερατότητα. Καθώς, η ανομοιογένεια αυξάνται με την αύξηση του ποσοστού των νανοσωματιδίων, τελικά η διαπερατότητα επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό από το πορώδες και το μέγεθος πόρων των υποστρωμάτων.

Πίνακας 10.4 Συσχέτιση διαπερατότητας χαρακτηριστικών πορώδους δομής υποστρώματος-μεμβράνης

	Συντελεστής Συσχέτισης διαπερατότητας χαρακτηριστικών της πορώδους δομής υποστρώματος-μεμβράνης			
Μέθοδος ανάμιξης	Πορώδες	Μέγεθος πόρων υποστρώματος	Μέγεθος πόρων μεμβράνης	Πάχος επικάλυψης
GEL	0,860966	0,828121	0,615559	-0,94087
BM	0,44762	0,314722	0,891697	-0,36518

Η συσχέτιση των χαρακτηριστικών της μικροδομής με τη ροή, και τη διαπερατότητα, έχει επισημανθεί από διάφορους ερευνητές. Στο πίνακα 10.5 παρουσιάζονται συνοπτικά τα βασικότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις αντίστοιχες μελέτες.

Πίνακας 10.5 Συσχέτιση	της ροής/διαπερατότητας με	τα χαρακτηριστικά της δομής
------------------------	----------------------------	-----------------------------

Χαρακτηριστικά υποστρώματος- μεμβράνης	Μέγεθος πόρων (μm)	Διαπερατότητα/Ροή	Πορώδες (%)	Αναφορά
Υπόστρωμα α- αλουμινας (εμπορικό)	0,48	8,85(m ³ s ⁻¹ Pa ⁻² m ⁻²) Poisseulle	46	[52]
Μεμβράνη γ-αλούμινας	0,45	7,58(m ³ s ⁻¹ Pa ⁻² m ⁻²) Poisseulle	44	
Υπόστρωμα α-αλουμινας (εμπορικό)	0,5	36,7 (l/m ² h)(νερό)		[107, 155]
Μεμβράνη A-Alumoxane	0,12	21 (l/m ² h)(νερό)		
Υπόστρωμα α-αλουμινας (εμπορικό)	200 nm	70(l/m ² h)(νερό)		[53]
Μεμβράνη ζιρκονίας	50nm	(25-40) l/m ² h (νερό)		
Υπόστρωμα α-αλουμινας (εμπορικό)	1,9		28%	[42]

Μεμβράνη γ- αλούμινας	0,6	(30-87) l/m ² h		
Υπόστρωμα α- αλουμινας (εμπορικό)	15			
Μεμβράνη ζιρκονίας	20 nm	50 l/m ² h (νερό)	5%	[40]
Μεμβράνη πολυμερούς	10-30	135 l/m ² h (νερό)	11%	
Υπόστρωμα α-αλουμινας (εμπορικό)	0,2	87 l/m ² h (διάλυμα πρωτεϊνών γάλακτος)		[156]
Μεμβράνη γ- αλούμινας	0,05	135 l/m ² h (διάλυμα πρωτεϊνών γάλακτος)		
Υπόστρωμα α-αλουμινας (ελεγχόμενες ιδιότητες)	0,9-1,2	80-95 (L _w) Ροή νερού (113-125 l/m ² h)	40%-55%	[62] Διατοιβή
Μεμβράνη γ-αλουμίνας	0,2-0,3	50-75 (L _w) Ροή διαλύματος (90-110 l/m ² h)	3%-5%	

10.3.1.2. Μελέτη φαινομένων παρεμποδισμού της ροής

Στην ενότητα αυτή προσδιορίζονται η σχετική ροή (Relative flux), η μείωση της ροής (100-RF) και η ανάκτηση της ροής (Flux Recovery) για κάθε μεμβράνη. Οι τιμές των μεγεθών αυτών συνδέονται με την απόδοση της μεμβράνης καθώς καθορίζουν την ύπαρξη φαινομένων που παρεμποδίζουν τη ροή (fouling effect, cake formation). Ο προσδιορισμός των μεγεθών αυτών πραγματοποιήθηκε όπως αναφέρεται και στο πειραματικό μέρος από τη μέτρηση της ροής του διαλύματος J_s και του νερού μετά από τη διήθηση J_{wF} . Οι τιμές των μεγεθών αυτών για κάθε πίεση περιγράφονται αναλυτικά στο παράρτημα.

Η ροή του διαλύματος J_s συναρτήσει της πίεσης. για τις κεραμικές μεμβράνες που έχουν παρασκευασθεί με απλή ανάμειξη και υγρή λειοτρίβηση, παρουσιάζονται στο σχήμα 10.4



Σχήμα 10.4 Ροή διαλύματος συναρτήσει της πίεσης για τις κεραμικές μεμβράνες τύπου α) SG και β) τύπου BM.

Από το σχήμα παρατηρείται ότι στην πλειοψηφία των μεμβρανών η ροή αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης. Εξαίρεση αποτελούν οι μεμβράνες τύπου SG (απλή ανάμειξη), με 4% και 8% νανοσωματίδια, στις οποίες η αύξηση της πίεσης δε μεταβάλλει τη ροή του διαλύματος αλλά δημιουργεί οριακή ροή (πλατώ). Αυτή η συμπεριφορά έχει επισημανθεί στη βιβλιογραφία ότι οφείλεται σε ορισμένες πρωτεΐνες του γάλακτος όπως την καζεΐνη, που δημιουργούν συσσωματώματα, κλείνουν τους πόρους και παρεμποδίζουν τη ροή Το φαινόμενο αυτό είναι εντονότερο όσο αυξάνεται η τιμή της πίεσης [102, 135, 157-162] Η ύπαρξη παρεμποδιστικών φαινομένων θα επαληθευτεί και από τις τιμές της μείωσης της ροής και ανάκτηση της που ακολουθούν.

Η απότομη αύξηση της ροής που παρατηρείται στις μεμβράνες (6% και 10% SG) σε πιέσεις μεγαλύτερες των 2 bar, οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα καθώς η ποσότητα του διηθήματος ήταν πολύ μικρή (100ml) και ο χρόνος δεν ήταν επαρκής για τη σταθεροποίηση των τιμής της πίεσης και της ροής. Τα αποτελέσματα για τις μεμβράνες τύπου BM φαίνεται να παρουσιάζουν αύξηση των τιμών της ροής με την αύξηση της πιεσης. Εξαίρεση αποτελεί η μεμβράνη 6BM, όπου η τιμή της ροής δε μεταβάλλεται για πιέσεις μεγαλύτερες των 1,5 bar.

Οι τιμές της μείωσης της σχετικής ροής (1-RF) και της ανάκτησης της ροής του νερού (FR) και για τους δύο τύπους κεραμικών μεμβρανών παρουσιάζονται στον πίνακα 10.6.

Κεραμική μεμβράνη	Μείωση της ροής (1-RF) %			
Itepatient heteppart		(1-Js/Wo)		
ALSG2	16,41	ALSG2BM	23,91	
ALSG4	22,38	ALSG4BM	21,64	
ALSG6	33,00	ALSG6BM	46,77	
ALSG8	11,66	ALSG8BM	15,18	
ALSG10	14,56	ALSG10BM	15,18	
	Ανάκτηση της ροής %			
	(FR=Jwf/Jwo)			
ALSG2	64,26	ALSG2BM	80,67	
ALSG4	73,47	ALSG4BM	70,59	
ALSG6	79,38	ALSG6BM	76,52	
ALSG8	90,22	ALSG8BM	104,43	
ALSG10	80,52	ALSG10BM	92,44	

Πίνακας 10.6 Μείωση της σχετικής ροής (1-RF), ανάκτηση της ροής (FR) του διαλύματος στις κεραμικές μεμβράνες τύπου SG, BM για τιμές πίεσης 1,5 bar.

Γενικά παρατηρούνται μικρές τιμές της μείωσης της ροής στην πλειοψηφία των μεμβρανών για την συγκεκριμένη πίεση. Οι μικρές τιμές διατηρούνται σε όλο το φάσμα των πιέσεων για τις μεμβράνες τύπου BM, με εξαίρεση την μεμβράνη με 6%νανοσωματίδια, στην οποία παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση της μείωσης της ροής σε πιέσεις μεγαλύτερες του 1,5 bar. Η συμπεριφορά αυτή επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα ροής πίεσης για τη συγκεκριμένη μεμβράνες τύπου SG, φαίνεται ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές μείωσης της ροής σε όλες τις πιέσεις.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο μοναδικός περιοριστικός παράγοντας στην απομάκρυνση των πρωτεϊνών από τις κεραμικές μεμβράνες δεν είναι η διαπερατότητά τους, αλλά τα φαινόμενα πόλωσης που δημιουργούνται λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης σωματιδίων των πρωτεϊνών [157, 158, 163, 164]. Η αύξηση της συγκέντρωσης προκαλεί τη δημιουργία ενός επιπλέον στρώματος στην επιφάνεια της μεμβράνης που περιορίζει τη ροή και τη διαπερατότητα και μειώνει την απόδοσή της. Η ύπαρξη του στρώματος, επαληθεύεται και από τα χαμηλά ποσοστά ανάκτησης που παρουσιάζουν οι συγκεκριμένες μεμβράνες. Η απόδοση της μεμβράνης σχετίζεται άμεσα και από τις τιμές της ανάκτησης της ροής του νερού. Έτσι, για τις μεμβράνες τύπου SG, η ροή φαίνεται ότι ανακτάται σε ένα μεγάλο ποσοστό και επομένως δε παρατηρούνται φαινόμενα μείωσης της απόδοσής της με τη χρήση. Στις μεμβράνες τύπου BM, η ροή επίσης ανακτάται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 65%, με εξαίρεση την μεμβράνη με 4% νανοκόνεις, όπου η ροή ανακτάται μόλις κατά το 20% σε όλες τις πιέσεις. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη μείωση της απόδοσης της μεμβράνης και των χαρακτηριστικών της, λόγω φαινομένων ρύπανσης (fouling effects) που δημιουργούνται με τη χρήση.

10.3.1.3. Μελέτη του βαθμού συγκράτησης και της καμπύλης cut off

Η αποτελεσματικότητα της υπερδιήθησης εκφράζεται με τον συντελεστή συγκράτησης που υπολογίστηκε πειραματικά από τη διαφορά της συγκέντρωσης του προσομοιωμένου αστικού λύματος που αποτέλεσε το διάλυμα τροφοδοσίας. Το προσομοιωμένο λύμα αποτελείται από ορό γάλακτος, σάκχαρα και ουρία. Ο ορός γάλακτος περιέχει με τη σειρά του λακτόζη και πρωτεΐνες. Η λακτόζη, τα σάκχαρα και η ουρία αποτελούν τις μικρομοριακές ενώσεις του διαλύματος, ενώ οι πρωτείνες και το σύνολο των μικρομοριακών ενώσεων αποτελούν τα μεγαλομόρια τα οποία εκφράζονται με τις τιμές του COD. Για τον έλεγχο της διηθητικής ικανότητας των μεμβρανών υπολογίζεται ο βαθμός συγκράτησης των πρωτεϊνών, των μικρομοριακών ενώσεων και των μεγαλομορίων σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις:

$$R_{protein} = \frac{C_{protein}^{F} - C_{protein}^{P}}{C_{protein}^{F}}$$
(10.3)

$$R_{COD} = \frac{(COD)_F - (COD)_P}{(COD)_F}$$
(10.4)

Όπου : $C_{protein}^{F}$, $C_{protein}^{P}$: η συγκέντρωση της πρωτεΐνης στην τροφοδοσία και στο πέρασμα, COD^{F} , COD^{P} : η συγκέντρωση των οργανικών στην τροφοδοσία και στο πέρασμα.

Από ισοζύγιο προκύπτει και ο βαθμός συγκράτησης των μικρομοριακών ενώσεων (παράρτημα).

$$R_{micromolecules} = \frac{R_{COD}(COD)_F - R_{protein}C_{protein}^F}{C_{micromolecules}}$$
(10.5)

Όπου : $C^{F}_{protein}$, $C^{P}_{protein}$: η συγκέντρωση της πρωτεΐνης στην τροφοδοσία και στο πέρασμα COD^{F}, COD^{P} : η συγκέντρωση των οργανικών στην τροφοδοσία και στο πέρασμα

Cmicomolecules: $C_{LACTOSE} + C_{\sigma\alpha\kappa\chi\alpha\rho\delta\zeta\eta\varsigma} + C_{urea}$

Στον πίνακα 10.7 παρουσιάζονται οι τιμές του βαθμού συγκράτησης για δύο μεμβράνες τύπου BM και GEL

MEMBPANH	Πίεση (bar)	R _{protein} (%)	R _{COD} (%)	R _{micromolecules} (%)
ALSG6	0,5	61,60	35,17	15,34
	1	67,24	35,52	11,72
	1,5	62,04	35,79	16,11
	2	60,00	39,07	23,37
	2,5	61,96	41,36	25,92
ALSG6BM	0,5	66,22	41,78	23,45
	1	65,78	39,07	19,03
	1,5	63,96	39,62	21,38
	2	67,07	38,02	16,24
	2,5	64,98	42,83	26,21

Πίνακας 10.7. Βαθμός συγκράτησης συναρτήσει της πίεσης για τις μεμβράνες ALSG6 και ALSG6BM.

Από τον πίνακα προκύπτει ότι οι μεμβράνες παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές συγκράτησης για μεγαλομοριακές ενώσεις όπως οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος και μικρότερες τιμές για τα μικρομόρια. Για τον πλήρη χαρακτηρισμό των κεραμικών μεμβρανών προσδιορίστηκε και ο βαθμός συγκράτησης διαλύματος PEG καθορισμένου μοριακού βάρους (PEG2000). Η συμπεριφορά των μεμβρανών παρουσιάζεται καλύτερα στην καμπύλη cut- off (Σχήμα B10.5).


Σχήμα 10.5 Καμπύλη cut –off των κεραμικών μεμβρανών τύπου SG,BM. Οι τιμές των μοριακών βαρών που υπολογίσθηκαν βάσει της σύστασης του θρεπτικού συμπυκνώματος αντιστοιχούν στις μικρομοριακές ενώσεις, (Μοριακό βάρος 340, logMB:2,53), στις πρωτεΐνες του ορού όπως είναι η α-λακταλβουμίνη (MB:14000, logMB:4,2), η καζείνη (MB20000, logMB: 4,3) και τέλος το διάλυμα PEG2000 (logMB:3,3).

Βάσει των αποτελεσμάτων παρατηρείται ότι οι μεμβράνες μπορούν να κατακρατήσουν από διαλύματα συστατικά με μοριακά βάρη μεταξύ 10000-20000. Οι μεμβράνες στις εξετασθείσες πειραματικές συνθήκες συμπεριφέρθηκαν σαν μεμβράνες υπερδιήθησης δείχνοντας μεγάλες τιμές συγκράτησης για τις μεγαλομοριακές ενώσεις. Οι τιμές της συγκράτησης σχετίζονται άμεσα με τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών και ιδιαίτερα με τα παρεμποδιστικά φαινόμενα. Όπως φαίνεται και στη καμπύλη cut-off σε κάθε μοριακό βάρος παρατηρούνται σημαντικές διαφοροποιήσεις του βαθμού συγκράτησης των κεραμικών μεμβρανών. Έτσι π.χ. για τις μικρομοριακές ενώσεις οι διαφορές για τις μεμβράνες τύπου SG (Σχήμα 10.5.α), φτάνουν το 20% (από 15%-35%). Η διαφορά αυτή γίνεται μικρότερη σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι για κάθε μοριακό βάρος διαφορετικές κεραμικές μεμβράνες παρουσιάζουν τους μεγαλύτερους βαθμούς συγκράτησης. Η ακολουθία κεραμική μεμβράνη- βαθμός συγκράτησης και μοριακό βάρος εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών. Στις μεμβράνες τύπου SG για παράδειγμα, μεγαλύτερα ποσοστά συγκράτησης για τις μικρομοριακές ενώσεις παρουσιάζουν οι μεμβράνες ALSG6-8, και ALSG10 που παρουσιάζουν και τις μεγαλύτερες τιμές πορώδους και μεγέθους πόρων. Ομοίως, για τις μεμβράνες τύπου BM, οι διαφοροποιήσεις στις τιμές του βαθμού συγκράτησης κυμαίνονται στο 20% και τα μεγαλύτερα ποσοστά συγκράτησης εμφανίζουν οι κεραμικές μεμβράνες με τα καλύτερα χαρακτηριστικά πορώδους δομής.

Επιπρόσθετα, οι τιμές της συγκράτησης συσχετίζονται και με τα παρεμποδιστικά φαινόμενα, με αποτέλεσμα οι μεμβράνες που παρουσιάζουν τα φαινόμενα να διακρίνονται από αρκετά υψηλές τιμές του βαθμού συγκράτησης (ALSG6BM, ALSG10), που δεν αντιπροσωπεύουν τη πραγματική εικόνα της μεμβράνης και δεν αξιολογούνται. Εξίσου σημαντική είναι και η επίδραση των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών της διαλυμένης ουσίας και της μεμβράνης στο βαθμό συγκράτησης. Η παραπάνω επίδραση δεν αποτέλεσε αντικείμενο έρευνας της διατριβής, και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων βασίστηκε στα χαρακτηριστικά της δομής του υποστρώματος-μεμβράνης. Παρόλα αυτά παράγοντες όπως το φορτίο της επιφάνειας, το pH, και η ιοντική ισχύς δημιουργούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και της επιφάνειας της μεμβράνης που μπορούν να οδηγήσουν σε μεγαλύτερη ή μικρότερη συγκράτηση της τροφοδοσίας από τη μεμβράνη.

Ανακεφαλαιώνοντας, μεγαλύτερη συγκράτηση πρωτεϊνών άρα και ικανότητα διαχωρισμού παρουσιάζουν οι μεμβράνες ALSG4 και ALSG4BM. Ωστόσο όμως και οι υπόλοιπες μεμβράνες επιδεικνύουν ικανοποιητικές διαχωριστικές ικανότητες.

10.3.2 Μελέτη διηθητικής ικανότητας των κεραμικών μεμβρανών που προκύπτουν από τα υποστρώματα συμβατικής σκόνης α-αλούμινας-αιωρήματος βαιμίτη (SOL-SD)

10.3.2.1. Προσδιορισμός διαπερατότητας του νερού

Τα αποτελέσματα της ροής του καθαρού νερού (J_{WA} , LPH) (σύμφωνα με τις τιμές της διαπερατότητας) παρουσιάζονται στο σχήμα 10.6. Όπως αναμένεται, η ροή αυξάνεται γραμμικά σε σχέση με την πίεση σε όλα τα δείγματα κεραμικών μεμβρανών που εξετάστηκαν. Η τάση που παρατηρήθηκε όπως και στις μεμβράνες τύπου SG,BM, είναι το μέγιστο της ροής να αντιστοιχεί στα δείγματα που παρουσιάζουν το μεγαλύτερο μέγεθος πόρων και πορώδες. Έτσι, για τις μεμβράνες τύπου SOL το μέγιστό της ροής αντιστοιχεί στο δείγμα με 8% νανοσωματίδια, ενώ στο ίδιο ποσοστό νανοσωματιδίων αντιστοιχεί το μέγιστο της ροής για τις μεμβράνες τύπου SD. Οι τιμές της ροής δε φαίνεται να παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις αναφορικά με το είδος των υποστρωμάτων όμως είναι μεγαλύτερες από τα υποστρώματα της προηγούμενης ενότητας.



Σχήμα 10.6 Διάγραμμα ροής-πίεσης για τις κεραμικές μεμβράνες τύπου Α) SOL και β) SD.

Αναλυτικότερα οι τιμές της διαπερατότητας και το πάχος της μεμβράνης παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.8.

Μεμβράνη	L _v	Μέγεθος πόρων υποστρώματος (μm)	Πορώδες (%)	Μέγεθος πόρων μεμβράνης (μm)	Μέσο πάχος επικάλυψης (μm)
ALSOL2	73,95	0,87	46,28	0,17	89,9
ALSOL4	70,25	0,81	44,62	0,14	98,6
ALSOL6	84,32	0,94	48,95	0,13	88,6
ALSOL8	84,35	1,23	48,81	0,13	78,3
ALSOL10	80,79	1,25	55,64	0,18	76,6
Μεμβράνη					
ALSOL2SD	61,87	0,62	36,46	0,15	94,6
ALSOL4SD	74,60	0,50	38,37	0,17	94,4
ALSOL6SD	78,21	0,66	45,53	0,14	93,1
ALSOL8SD	85,23	0,83	48,63	0,16	78,4
ALSOL10SD	80,75	0,69	46,92	0,13	88,2

Πίνακας 10.8. Χαρακτηριστικά κεραμικών μεμβρανών τύπου SOL, SD.

Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα μοντέλα των Hagen-Poisseuille (10.1) και Karman Cozeny (10.2) και σε όλες τις περιπτώσεις η διαπερατότητα και η ροή αυξάνονταν ανάλογα με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης, αλλά και του υποστρώματος, και αντιστρόφως ανάλογα με το πάχος της επικάλυψης. Στο σχήμα 10.7 παρουσιάζεται εικόνα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης κεραμικών μεμβρανών τύπου SOL και SD με 6% νανοσωματίδια.



Σχήμα 10.7. Εικόνα από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της μεμβράνης α)ALSOL6 και β) ALSOL6SD.

Στο κεραμικό υπόστρωμα ALSOL6 η επικάλυψη φάνεται να είναι ομοιόμορφη χωρίς ρωγμές κατά μήκος της, με σωματίδια μικρού μέγεθος κόκκων της τάξης των 0,3 μm. Αντίστοιχα, στο υπόστρωμα τύπου ALSOL6SD παρατηρείται ότι η επικάλυψη δεν είναι ομοιόμορφη και παρουσιάζει σημεία που έχουν έντονες ατέλειες. Η μορφή της επικάλυψης αποτελεί ίσως το μόνο σημείο που διαφέρει στις μεμβράνες, καθώς το μέγεθος των κόκκων και των πόρων είναι σχεδόν ταυτόσημο, δεδομένου ότι κάθε υπόστρωμα επικαλύπτεται με το ίδιο αιώρημα και τις ίδιες συνθήκες.

Ο διαφορετικός τρόπος παρασκευής των υποστρωμάτων φαίνεται ότι επηρεάζει και τα χαρακτηριστικά ροής των μεμβρανών. Έτσι, τα υποστρώματα τύπου SOL που εμφάνιζαν καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στη μητρική φάση παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές διαπερατότητας και ροής συγκριτικά με τα υποστρώματα των υπόλοιπων κατηγοριών. Η διαφορά αυτή εντοπίζεται όπως έχει ήδη αναφερθεί και στις τιμές του μεγέθους των πόρων, του πορώδους και της κατανομής τους. Όπως έχει ήδη επισημανθεί στο κεφάλαιο 7, τα υποστρώματα τύπου SOL παρουσίαζαν σαφώς πιο αυξημένες τιμές πορώδους, μεγέθους πόρων και μηχανικών αντοχών, ιδιότητες που συνδέονται με την απόδοση των μεμβρανών. Σε μελέτες που σχετίζονται με τη παρασκευή των μεμβρανών αναφέρεται ότι επιθυμείται η παρουσία υποστρωμάτων που χαρακτηρίζονται από μεγάλα μεγέθη πόρων με βαθμωτή κατανομή, μεγάλο πορώδες και ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές, ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα κλεισίματος των πόρων. Επομένως, η δημιουργία υποστρωμάτων με ελεγχόμενες ιδιότητες αποτελεί μια αποδοτική μέθοδο παρασκευής

των μεμβρανών καθώς συντελεί στη δημιουργία των επιθυμητών για κάθε διεργασία διαχωρισμού χαρακτηριστικών [158, 163, 165].

Τα αποτελέσματα του συντελεστη συσχέτισης επιβεβαιώνουν την υπεροχή των συγκεκριμένων κεραμικών καθώς σε όλες τις περιπτώσεις οι τιμές της διαπερατότητας εμφανίζουν σχεδόν τέλεια εξάρτηση με τα χαρακτηριτικά της πορώδους δομής των υποστρωμάτων και της μεμβράνης (Πίνακας 10.9).

π'	100	F '	c /	,	10	c /	,	0 1
Πινακας	109	$20\sigma\gamma\epsilon\tau_1\sigma\eta$	διαπερατοτητας	<i>γαρακτηριστικω</i> ν	π	oounc	υποστρωματος	-μεμβρανης
111100000	- 0.7.	===~~		lop on thip to thites t	nopcooos	00p.,,5	one o ip copiente ș	propipporrig

	Συντελεστής Συσχέτισης διαπερατότητας χαρακτηριστικών της πορώδους δομής υποστρώματος-μεμβράνης					
Μέθοδος ανάμιξης	Πορώδες	Μέγεθος πόρων υποστρώματος	Μέγεθος πόρων μεμβράνης	Πάχος επικάλυψης		
SOL	0,9276	0,579321	0,842162	-0,6563		
SD	0,979249	0,701414	0,746382	-0,73455		

10.3.2.2 Μελέτη φαινομένων παρεμποδισμού της ροής

Οι τιμές της ανάκτησης της ροής και της σχετικής μείωσης της (100-RF) παρουσιάζονται στο σχήμα 10.8. Οι τιμές της ροής του διαλύματος συναρτήσει της πίεσης παρουσιάζονται αναλυτικά στο παράρτημα.





Σχήμα 10.8. Ανάκτηση και σχετική μείωση της ροής για τις μεμβράνες τύπου SOL (α,γ) και SD (β,δ).

Για τις μεμβράνες που προκύπτουν από την ανάμειξη αιωρήματος νανοκόνεων (τύπου SOL) οι τιμές της ανάκτησης παρουσιάζουν αυξητική τάση με την αύξηση της πίεσης. Ειδικότερα για τις μεμβράνες ALSOL2-ALSOL8, οι τιμές της ανάκτησης προσεγγίζουν το 100%, ενώ μόνο η μεμβράνη με 4% νανοσωματίδια παρουσιάζει μικρές τιμές ανάκτησης της ροής που οφείλονται στη δημιουργία περιοριστικών φαινομένων (στόμωμα). Όσον αφορά στις τιμές της μείωσης της ροής, σε αυτή τη περίπτωση, οι μεμβράνες με 2% και 4% SOL εμφανίζουν αυξημένες τιμές της μείωσης της ροής που φτάνουν το 80%, γεγονός που δηλώνει την ύπαρξη φαινομένων που εμποδίζουν τη ροή του διαλύματος. Ακολούθως, στις υπόλοιπες μεμβράνες δε φαίνεται να εμφανίζονται περιοριστικά φαινόμενα, αφού οι τιμές της μείωσης της ροής κυμαίνονται μεταξύ 10%-30%. Στις μεμβράνες τύπου SD παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η πίεση υπάρχει μια τιμή πέρα από την όποια μειώνονται τα ποσοστά ανάκτησης, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δυσχεραίνεται η ροή, καθώς οι τιμές της ανάκτησης προσεγγίζουν το 100% για πιέσεις μεγαλύτερες του 1bar. Εξαίρεση αποτελεί η μεμβράνη ALSOL10SD, όπου η ανάκτηση της ροής δε έχει εξάρτηση με την πίεση, και φτάνει μόλις το 20%.

Οι τιμές της μείωσης της ροής για τις μεμβράνες τύπου SOL παρουσιάζουν αυξητική τάση με την αύξηση της πίεσης, αλλά δεν εμφανίζουν απαγορευτικές τιμές. Η μεμβράνη ALSOL2 παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές για όλες τις εξεταζόμενες πιέσεις, μεταξύ 67-83%. Η συσχέτιση των χαρακτηριστικών της πορώδους δομής με τη ροή, τη διαπερατότητα και την εκδήλωση των παρεμποδιστικών φαινομένων επαληθεύονται και στις μεμβράνες τύπου SOL, SD. Έτσι οι μεμβράνες ALSOL4, και ALSOL10SD που παρουσιάζουν τις μικρότερες τιμές μεγέθους πόρων πορώδους έχουν και τις μικρότερες τιμές ροής/διαπερατότητας.

10.3.2.3. Μελέτη του βαθμού συγκράτησης και της καμπύλης cut off

Οι συντελεστής συγκράτησης για τις μεμβράνες τύπου SOL και SD παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 10.10. Όπως παρατηρείται, οι μεμβράνες παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά που κυμαίνονται μεταξύ 60-70%. Γενικά, η τάση που ακολουθείται είναι όμοια με τις μεμβράνες τύπου GEL, BM, δηλαδή παρουσιάζουν μεγάλες τιμές συγκράτησης για τις μεγαλομοριακές ενώσεις και μικρότερες για τα μικρομόρια. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται η πίεση υπάρχει μια τιμή πέρα από την οποία μειώνονται οι συγκρατήσεις. Η τιμή αυτή της πίεσης είχε παρατηρηθεί και στα αποτελέσματα των παρεμποδιστικών φαινομένων της ροής και συσχετίζονταν με τη σχετική αύξηση των τιμών της μείωσης της ροής.

MEMBPANH	Πίεση (bar)	R _{protein} (%)	R _{COD} (%)	R _{micromolecules} (%)
ALSOL6	0,5	69,91	39,69	17,03
	1	67,29	43,11	24,97
	1,5	66,31	31,13	4,74
	2	87,56	35,58	3,39
	2,5	60,49	33,84	13,86
ALSOL6SD	0,5	63,07	38,79	20,58
	1	72,04	53,41	39,44
	1,5	63,51	40,88	23,90
	2	73,20	47,01	27,36
	2,5	65,78	43,94	27,56

Πίνακας 10.10. Βαθμός συγκράτησης συναρτήσει της πίεσης για τις μεμβράνες ALSOL6 και ALSOL6SD.

Οι καμπύλες cut-off των μεμβρανών υπολογίσθηκαν θεωρώντας ότι οι μεμβράνες κατακρατούν κατά 60% τα μακρομόρια του διαλύματος. Βάσει των αποτελεσμάτων των καμπυλών, προκύπτει ότι η συγκράτηση βρίσκεται πλησιέστερα στην ονομαστική τιμή των 20000 (Σχήμα 10.9). Γενικά, μεγαλύτερη συγκράτηση παρουσιάζει η μεμβράνη ALSOL2 και ALSOL10SD με τιμές 80% και 70% αντίστοιχα. Όσον αφορά στις διακυμάνσεις των τιμών που είχαν σχολιασθεί στις μεμβράνες τύπου SG, BM, δε φαίνεται να παρουσιάζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις (περίπου 10% σε μικρομοριακές ενώσεις). Η ομοιομορφία της δομής που προσέφεραν οι συγκεκριμένες μέθοδοι ανάμιξης βελτιώνει τα χαρακτηριστικά της ροής και τη συγκράτηση των υπό μελέτη ουσιών. Το

προσομοιωμένο διάλυμα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από τον ορό γάλακτος, σάκχαρόζη, ουρία. Ο ορός γάλακτος περιέχει πρωτεΐνες (whey proteins) και λακτόζη. Επομένως κατά τη διεργασία διαχωρισμού του διαλύματος, ο βαθμός συγκράτησης της μεμβράνης καθορίζεται από το μέγεθος των συγκεκριμένων συστατικών. Στον πίνακα 10.11 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα μεγέθη των κυριοτέρων συστατικών του γάλακτος.

Συστατικό	Κατανομή μεγέθους σωματιδίων
Λίπη	0,1-15µm
Καζεΐνη (μικκύλια)	20-300nm
Πρωτεΐνες	3-6nm
α-λακταλβουμίνη,	14κDa
β-λακτογλοβουμίνη	18kDa
Λακτόζη	0,35 ka

Πίνακας 10.11 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων του γάλακτος [163]

Οι κεραμικές μεμβράνες αλουμίνας που παρασκευάστηκαν, έχουν μέσο μέγεθος πόρων της τάξης των 0,2μm. Επομένως βάσει των τιμών συγκράτησης που επιδεικνύουν αναμένεται ότι διαχωρίζουν σε μικρό ποσοστό μικρομοριακές ενώσεις (serum proteins), σε μεγαλύτερα ποσοστά πρωτεΐνες του ορού γάλακτος όπως η αλακταλβουμίνη, β-λακτογλοβουμίνη και τέλος διάφορες μορφές μικκυλίων καζεΐνης. Σε όλες τις περιπτώσεις επιτυγχάνεται μείωση της συγκέντρωσης των συστατικών της τροφοδοσίας. Στην πλειοψηφία τους οι κεραμικές μεμβράνες παρουσιάζουν σημαντικές ικανότητες διαχωρισμού και κρίνονται κατάλληλες για την εφαρμογή τους στο τομέα της υπερδιήθησης. Δεδομένου ότι το συγκεκριμένο διάλυμα τροφοδοσίας προσομοιάζει αστικό λύμα, η χρήση του φαίνεται ελπιδοφόρα καθώς μειώνει σημαντικά τις αρχικές συγκεντρώσεις των ρυπαντικών φορτίων (μέσο ποσοστό μείωσης πρωτεϊνών (70%), οργανικού φορτίου 40%).



Σχήμα 10.9 Καμπύλη cut -off των κεραμικών μεμβρανών τύπου α)SOL και β) SD.

10.4. Επίδραση των χαρακτηριστικών των υποστρωμάτων στα χαρακτηριστικά της ροής

Από τη μελέτη που προηγήθηκε προκύπτει η επίδραση των γαρακτηριστικών του υποστρώματος (μέγεθος πόρων, πορώδες) στη ροή, τη διαπερατότητα και τα παρεμποδιστικά φαινόμενα της ροής. Ο ρόλος του υποστρώματος στις διεργασίες διαχωρισμού μέσω μεμβρανών είναι ιδιαίτερα σημαντικός καθώς προσφέρει τη μηχανική υποστήριξη της μεμβράνης και στις περισσότερες περιπτώσεις λειτουργεί ως φίλτρο μικροδιήθησης. Ο τρόπος παρασκευής του υποστρώματος είναι αποφασιστικής σημασίας για την διεργασία καθώς καθορίζει τις τελικές ιδιότητες του υλικού. Στη βιβλιογραφία, ελάχιστες είναι οι μελέτες που σχετίζονται με τις συνθήκες παρασκευής υποστρωμάτων σε συνδυασμό με την επίδρασή τους στη διηθητική ικανότητα των παραγόμενων φίλτρων/μεμβρανών [54, 107, 155]. Σύμφωνα με αυτές, αποτελεί η βελτιστοποίηση των συνθηκών παρασκευής ζητούμενο υποστρωμάτων για τη δημιουργία της επιθυμητής, για κάθε εφαρμογή, πορώδους δομής. Η χρήση των κεραμικών υποστρωμάτων με ενίσχυση με νανοσωματίδια φαίνεται να ικανοποιεί τις παραπάνω απαιτήσεις. Οι ιδιότητες των συγκεκριμένων υποστρωμάτων έχουν την ιδιαιτερότητα ότι ρυθμίζονται και ελέγχονται ανάλογα με τις ανάγκες τις εκάστοτε εφαρμογής. Ο έλεγχος πραγματοποιείται με την προσθήκη των νανοσωματιδίων και τους διαφορετικούς τρόπους ανάμιξής τους. Τα υποστρώματα χαρακτηρίζονται από τις αυξημένες τιμές του πορώδους και τη σημαντικότατη ενίσχυση των μηχανικών αντοχών.

Παράλληλα, ανάλογα με τη μέθοδο ανάμειξης διαμορφώνεται και η ομοιομορφία και η μορφή της κατανομής του μεγέθους πόρων. Όσο καλύτερη είναι η διασπορά των νανοσωματιδίων τα κεραμικά που προκύπτουν χαρακτηρίζονται από ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους των πόρων και περισσότερο ομοιογενή χωρίς ατέλειες δομή. Οι μέθοδοι στις οποίες η διασπορά ήταν καλύτερη όπως SOL, SD, BM παρουσιάζουν και τα καλύτερα αποτελέσματα. Ανάλογα συμπεράσματα προέκυψαν και από τη μελέτη της διηθητικής ικανότητας των κεραμικών μεμβρανών. Οι τιμές των χαρακτηριστικών που καθορίζουν τη μεμβράνη ήταν καλύτερες για τις μεμβράνες SOL, BM, SD και τέλος SG.

Για την καλύτερη εκτίμηση της επίδρασης του υποστρώματος στη διεργασία, πραγματοποιήθηκε μέτρηση της ροής και της διαπερατότητας των υποστρωμάτων. Τα αποτελέσματα της ροής και της διαπερατότητας του καθαρού νερού για όλα τα υποστρώματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.12.

π' 1010	4 17	/			0 /	
$\mu w \alpha \kappa \alpha c \mu \mu \mu /$	Αποτειεσματα α	$na\pi \epsilon_0 a \tau_0 \tau n \tau a c$	$nnnc ma \tau$	$\alpha n\pi \alpha \sigma \tau \alpha \alpha \eta \sigma \tau \alpha$	HEHKOAVOV ML	$\alpha \pi i \epsilon \sigma n + \gamma n \alpha r$
$11110000 \le 10.12$.	mousies one one of the constant of the const	$nonopolo in io_{in}$	pons no i		$\mu_{0}\mu_{0}\mu_{0}\mu_{0}\mu_{0}\mu_{0}\mu_{0}\mu_{0}$	<i>x m</i> ₀ 0 <i>m</i> 1, <i>s</i> 0 <i>m</i> .
2	1	/ / 2/	1 121			

Vaćanogug			Ποράδος	Μέγεθος
ποστρωμα			πομωσες	πόρων (μm)
ALSG2	79,06	113,7609	41,32	0,76
ALSG4	80,5	118,8594	42,82	0,81
ALSG6	88,35	115,3066	48,89	1,08
ALSG8	86,43	110,6462	43,87	0,86
ALSG10	86,63	113,7609	46,81	1,02
ALSG2BM	70,21	113,6086	44,36	0,173
ALSG4BM	85,94	115,7785	46,4	0,186
ALSG6BM	88,31	113,9136	47,58	0,196
ALSG8BM	87,85	116,4138	53,2	0,193
ALSG10BM	82,97	113,6086	50,3	0,192
Υπόστρωμα	Διαπερατότητα(m/s)	Poń (LMH)	Πορώδες	Μ.μέγεθος πόρων (μm)
Υπόστρωμα ALSOL2	Διαπερατότητα(m/s) 94,95	Ροή (LMH) 112,7034	Πορώδες 46,28	Μ.μέγεθος πόρων (μm) 0,87
Υπόστρωμα ALSOL2 ALSOL4	Διαπερατότητα(m/s) 94,95 90,94	Ροή (LMH) 112,7034 108,247	Πορώδες 46,28 44,62	Μ.μέγεθος πόρων (μm) 0,87 0,81
Υπόστρωμα ALSOL2 ALSOL4 ALSOL6	Διαπερατότητα(m/s) 94,95 90,94 90,36	Ροή (LMH) 112,7034 108,247 119,5291	Πορώδες 46,28 44,62 48,95	Μ.μέγεθος πόρων (μm) 0,87 0,81 0,94
Υπόστρωμα ALSOL2 ALSOL4 ALSOL6 ALSOL8	Διαπερατότητα(m/s) 94,95 90,94 90,36 92,13	Ροή (LMH) 112,7034 108,247 119,5291 121,0809	Πορώδες 46,28 44,62 48,95 48,81	Μ.μέγεθος πόρων (μm) 0,87 0,81 0,94 1,23
Υπόστρωμα ALSOL2 ALSOL4 ALSOL6 ALSOL8 ALSOL10	Διαπερατότητα(m/s) 94,95 90,94 90,36 92,13 96,21	Ροή (LMH) 112,7034 108,247 119,5291 121,0809 115,7785	Πορώδες 46,28 44,62 48,95 48,81 55,64	Μ.μέγεθος πόρων (μm) 0,87 0,81 0,94 1,23 1,25
Yπόστρωμα ALSOL2 ALSOL4 ALSOL6 ALSOL8 ALSOL10 ALSOL2SD	Διαπερατότητα(m/s) 94,95 90,94 90,36 92,13 96,21 80,57	Ροή (LMH) 112,7034 108,247 119,5291 121,0809 115,7785 118,0329	Πορώδες 46,28 44,62 48,95 48,81 55,64 36,46	Μ.μέγεθος πόρων (μm) 0,87 0,81 0,94 1,23 1,25 0,62
Yπόστρωμα ALSOL2 ALSOL4 ALSOL6 ALSOL8 ALSOL10 ALSOL2SD ALSOL4SD	Διαπερατότητα(m/s) 94,95 90,94 90,36 92,13 96,21 80,57 82,67	Ροή (LMH) 112,7034 108,247 119,5291 121,0809 115,7785 118,0329 118,6932	Πορώδες 46,28 44,62 48,95 48,81 55,64 36,46 38,37	Μ.μέγεθος πόρων (μm) 0,87 0,81 0,94 1,23 1,25 0,62 0,50
Yπόστρωμα ALSOL2 ALSOL4 ALSOL6 ALSOL8 ALSOL10 ALSOL2SD ALSOL4SD ALSOL6SD	Διαπερατότητα(m/s) 94,95 90,94 90,36 92,13 96,21 80,57 82,67 84,13	Ροή (LMH) 112,7034 108,247 119,5291 121,0809 115,7785 118,0329 118,6932 123,5308	Πορώδες 46,28 44,62 48,95 48,81 55,64 36,46 38,37 45,53	Μ.μέγεθος πόρων (μm) 0,87 0,81 0,94 1,23 0,62 0,50 0,66
Yπόστρωμα ALSOL2 ALSOL4 ALSOL6 ALSOL8 ALSOL2SD ALSOL4SD ALSOL4SD ALSOL8SD	Διαπερατότητα(m/s) 94,95 90,94 90,36 92,13 96,21 80,57 82,67 84,13 85,43	Ροή (LMH) 112,7034 108,247 119,5291 121,0809 115,7785 118,0329 118,6932 123,5308 121,1155	Πορώδες 46,28 44,62 48,95 48,81 55,64 36,46 38,37 45,53 48,63	Μ.μέγεθος πόρων (μm) 0,87 0,81 0,94 1,23 0,62 0,50 0,66 0,83

Οι τιμές της διαπερατότητας των υποστρωμάτων είναι μεγαλύτερες απο τις μεμβράνες λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους πόρων και του πορώδους. Σε όλες τις

περιπτώσεις, οι τιμές της διαπερατότητας είναι ανάλογες του πορώδους και του μεγέθους πόρων. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζουν και οι τιμές της ροής. Αναφορικά με την επίδραση του τρόπου ανάμειξης επιβεβαιώνονται οι υψηλές τιμές στα κεραμικά που παρουσιάζουν καλύτερη διασπορά (τύπου sol). Τα κεραμικά υποστρώματα όπως αποδείχθηκε και από τη μελέτη του δεύτερου κεφαλαίου παρουσιάζουν και σημαντικές αντοχές μεγαλύτερες των 50MPa. Τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής σε συνδυασμό με τις υψηλές αντοχές, δημιουργούν τις κατάλληλες πρυοποθέσεις για την δυνατότητα εφαρμογής των κεραμικών στο τομέα της διήθησης. Το γεγονός μάλιστα οτι οι ιδιότητες προκαθορίζονται από την φάση παρασκευής, προσφέρει το πλεονέκτημα της επιτυχημένης χρήσης τους σε τομείς διαχωρισμών βάσει του μεγέθους (μικροδιήθηση, διήθηση).

Οι παραπάνω επισημάνσεις αντικατοπτρίζονται και στα αποτελέσματα του συντελεστή συσχέτισης της διαπερατότητας και των χαρακτηριστικών των κεραμικών υποστρωμάτων (Πίνακας 10.13). Έτσι, σε όλες τις περιπτώσεις παρουσιάζεται εξάρτηση μεταξύ των μελετούμενων μεταβλητών, αλλά ισχυρότερες και σταθερότερες τιμές των συσχετίσεων φαίνονται να παρουσιάζουν τα κεραμικά τύπου SOLκαι SD.

	Συντελεστής Συσχέτισης διαπερατότητας χαρακτηριστικών της πορώδους δομής υποστρώματος					
Μέθοδος ανάμιξης	Μέγεθος Πορώδες πόρων υποστρώματος		Μέγεθος πόρων μεμβράνης	Πάχος επικάλυψης		
GEL	0,88793	0,801241	0,44494	-0,822698		
BM	0,626256	0,452988	0,566188	-0,8209		
SOL	0,589877	0,358987	0,556682	-0,44557		
SD	0,963563	0,660774	0,741692	-0,74301		

Πίνακας 10.13 Συσχέτιση διαπερατότητας χαρακτηριστικών πορώδους δομής υποστρώματος-χωρίς μεμβράνη

10.5ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η διήθηση μέσω των κεραμικών μεμβρανών που κατασκευάστηκαν με τη χρήση νανοσωματιδίων εφαρμόστηκε για το διαχωρισμό πρωτεϊνών και άλλων μικρομοριακών ενώσεων από προσομοιωμένο αστικό λύμα. Είναι γνωστό από τη θεωρία ότι ο κυριότερος μηχανισμός που είναι υπεύθυνος για το διαχωρισμό των υγρών ή των αερίων μέσω της πορώδους μεμβράνης είναι το κοσκίνισμα των σωματιδίων βάσει του μεγέθους τους [37, 51, 63, 121, 166].

Πέρα όμως από το μέγεθος των πόρων, από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε παρατηρήθηκε ότι τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών όπως η διαπερατότητα, η ανάκτηση της ροής η μείωση της ροής του διαλύματος καθώς και ο βαθμός συγκράτησης επηρεάζονται και από την κατανομή του μεγέθους πόρων και το πάχος της μεμβράνης και από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος (μέγεθος, πόρων, πορώδες). Είναι λοιπόν σημαντική η γνώση όλων αυτών των παραμέτρων για την δυνατότητα πρόβλεψης της επιτυχούς κατακράτησης του προς διαχωρισμού διαλύματος από τη μεμβράνη. Η χρήση των κεραμικών υποστρωμάτων που παρασκευάσθηκαν με τη προσθήκη των νανοσωματιδίων αποτελούν ιδανικά υποστρώματα για την εναπόθεση του λεπτού στρώματος της μεμβράνης γ αλουμίνας, καθώς χαρακτηρίζονται από υψηλό πορώδες και ελεγχόμενο μέγεθος πόρων, ιδιότητες που ρυθμίστηκαν κατά βούληση, ενώ παράλληλα μεγάλο πλεονέκτημα αποτελεί ότι τα εν λόγω πορώδη υλικά εμφανίζουν σημαντικά ενισχυμένες μηχανικές αντοχές.

Αναφορικά με την επίδραση του τρόπου ανάμειξης στη συμπεριφορά και στις ιδιότητες των τελικών μεμβρανών, παρατηρήθηκε ότι ανάλογα με τον τρόπο ανάμειξης υπάρχει και διαφορετικό αποτέλεσμα. Τα υποστρώματα που παρασκευάσθηκαν με απλή ανάμειξη σκόνης γ αλούμινας και συμβατικής σκόνης δε παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις συγκριτικά με τα υποστρώματα της ίδιας κατηγορίας που είχαν υποστεί υγρή λειοτρίβηση. Απλά, η τάση που παρατηρήθηκε είναι ότι όσο καλύτερη είναι η διασπορά, το τελικό υλικό καταλήγει να παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες διαχωρισμού. Αντίστοιχα, τα υποστρώματα που παρασκευάστηκαν με ανάμειξη αιωρήματος βαιμίτη και εμπορικής σκόνης δε παρουσιάζουν μεταξύ τους σημαντικές διαφορές. Οι διαφορές που εντοπίζονται στα αποτελέσματα της διήθησης μέσω των μεμβρανών όσον αφορά στην επίδραση των υποστρωμάτων, εντοπίζονται στον τρόπο παρασκευής τους. Όσο πιο ομοιογενής είναι η κατανομή των νανοσωματιδίων στη μητρική φάση, τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής που δημιουργείται βελτιώνουν τη διαπερατότητα και την ικανότητα διαχωρισμού των μεμβρανών.

Η συμπεριφορά της μεμβράνης δε συνδέεται μόνο με τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος αλλά και με την δομή και τα χαρακτηριστικά του ενεργού στρώματος της μεμβράνης. Δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκε η ίδια μεμβράνη για όλα τα υποστρώματα, δε παρατηρήθηκαν αλλαγές στο μέγεθος των πόρων, αλλά στο πάχος και την κατανομή του μεγέθους των πόρων.

Από την μελέτη προέκυψε ότι η πλειοψηφία των μεμβρανών παρουσίαζε ικανοποιητικές τιμές διαπερατότητας, μείωσης της ροής , και ανάκτησης της ροής . Η διαπερατότητα κυμάνθηκε σε υψηλές τιμές από 50-90 (l/m²h), ενώ μεγαλύτερες τιμές φαίνεται ότι παρουσιάζουν οι μεμβράνες με τα υποστρώματα τύπου SOL (70-85 l/m²h) και BM (70-86) και ακολουθούν τα υποστρώματα SD (61-85 l/m²h) και GEL (52-74 l/m²h). Οι τιμές αυτές όπως προκύπτει από τη βιβλιογραφία είναι αρκετά ανταγωνιστικές για εφαρμογές που σχετίζονται με τον τομέα της υπερδιήθησης.

Τ	Χαρακτηριστικά	Βαθμός	A	
ι υπος μεμβρανης	ροής	συγκράτησης/MWCO	Αναφορα	
Εμπορικό				
υπόστρωμα α-Al ₂ O ₃	Ροή διαλύματος	A <i>f</i>		
(0,8µm)	γάλακτος (20 l/m ² h)	Ανακτηση πρωτεινων	[158]	
Μεμβράνη ZrO2	(dead end)	~1/%		
(0,05µm)				
Εμπορικό υπόστρωμα α-Al ₂ O ₃ Μεμβράνη γ-Al ₂ O ₃ (0,05μm-0,2 μm)	Ροή διαλύματος αποβλήτων επεξεργασίας γάλακτος (cross flow) (87-98 l/m ² h)	Απομάκρυνση πρωτεϊνών (α-La, β-Lg)~95%	[164]	
Εμπορικό		Απομάκρυνση πρωτεϊνών		
υπόστρωμα α-Al ₂ O ₃	Ροη διαλύματος	~50%		
Μεμβράνη γ-Αl ₂ O ₃	γάλακτος 25 l/m ² h (λόγω έντονων φαινομένο		[53]	
35nm		fouling)		
Κεραμικές μεμβράνες α-Al ₂ O ₃ (0,2 μm)	Ροή διαλύματος αποβλήτων επεξεργασίας τυριού (20-40 l/m ² h)	C Απομάκρυνση πρωτεϊνών 67%	[167]	
Εμπορικό υπόστρωμα α-Al2O3 Μεμβράνη γ-Al2O3 (200nm)	Ροή διαλύματος πρωτεϊνών ορού γάλακτος (25-40 l/m ² h)	Απομάκρυνση πρωτεϊνών ~72% Απομάκρυνση λίπους ~7% Απομάκρυνση λακτόζης 13%	[168])	
Υπόστρωμα α-αλουμινας (ελεγχόμενες ιδιότητες) Μεμβράνη γ-Al ₂ O ₃ (0,2μm)	Ροή διαλύματος (90-110 l/m²h)	Απομάκρυνση πρωτεϊνών ~70-80% Απομάκρυνση μεγαλομ ~20-40% Απομάκρυνση μικρομοριακών 10-30%	Διατριβή [119]	

Πίνακας 10.11: Συγκριτικά αποτελέσματα διαπερατότητας καθαρού νερού

Γενικά, οι τιμές της διαπερατότητας όπως και της ροής του νερού φαίνεται να ακολουθούν τα μοντέλα των Hagen-Poisseuille (10.1) και Karman Cozeny (10.2) και 173

γι'αυτό και οι τιμές είναι ανάλογες με το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης και του υποστρώματος και αντιστρόφως ανάλογες με το πάχος. Όσον αφορά στην ύπαρξη φαινομένων που παρεμποδίζουν τη ροή και γενικά τη λειτουργία της μεμβράνης παρατηρήθηκε ότι οι τιμές της ανάκτησης της ροής κυμάνθηκαν σε σχετικά υψηλά ποσοστά από 40-120% γεγονός που δηλώνει ότι δε παρατηρήθηκαν στομώματος στη πλειοψηφία των εξετασθέντων μεμβρανών. Η τάση που ακολουθείται και σε αυτή τη περίπτωση στις τιμές συγκριτικά με τα υποστρώματα είναι SOL-BM-SD και SG. Οι τιμές της μείωσης της ροής του διαλύματος που σχετίζονται με τα φαινόμενα ανάπτυξης πλακούντα στην επιφάνεια της μεμβράνης, κρίνονται ικανοποιητικές αφού διατηρούνται στην πλειονότητα των περιπτώσεων σε μικρές τιμές (από10-50%). Ωστόσο όμως και σε αυτή τη περίπτωση ορισμένες μεμβράνες εμφανίζουν αρκετά υψηλά ποσοστά της σχετικής μείωσης, γεγονός που συνδέεται με έντονη μείωση τη ροής του διαλύματος που συνδέεται με έντονη μείωση τη ροής του διαλύματος που συνδέεται με έντονη μείωση της ροής του διαλύματος που συνδεράνες εμφανίζουν αρκετά υψηλά ποσοστά της σχετικής μείωσης, γεγονός που συνδεεται με έντονη μείωση τη ροής του διαλύματος που συνδεται της μεμβράνης.

Η διηθητική ικανότητα των μεμβρανών εξετάσθηκε με την απομάκρυνση πρωτεϊνών και άλλων μικρομοριακών ενώσεων από προσομοιωμένο αστικό λύμα. Βάσει των αποτελεσμάτων συμπεραίνουμε ότι οι μεμβράνες στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες συμπεριφέρθηκαν σαν μεμβράνες υπερδιήθησης δείχνοντας μικρές τιμές συγκράτησης για μικρομόρια και μεγάλες τιμές για μεγαλομόρια όπως οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος. Όπως προέκυψε και από τη καμπύλη cut-off η συγκράτηση βρίσκεται πλησιέστερα στην ονομαστική τιμή του 20000.

Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των κεραμικών μεμβρανών παρουσιάζονται στον πίνακα 10.12. Όπως παρατηρείται όλες σχεδόν οι μεμβράνες λειτούργησαν ικανοποιητικά στη περιοχή που εξετάσθηκαν.

Μεμβράνη	Ανάκτηση (%)	Πόλωση (1-RF)%	Συγκράτηση πρωτεϊνών (%)	Πειραματικό cut-off
ALSG2	64,26	16,41	62	15848,932
ALSG4	73,47	22,38	70	14454,398
ALSG6	79,38	33,00	62	15135,612

Πίνακας 10.12 Συγκριτικά αποτελέσματα μεμβρανών για πίεση 1,5 bar.

	90.22	11.66	56	1/125 375
ALSGO	00,22	11,00	50	14120,070
ALSG10	80,52	14,56	66	13803,843
	00.07	00.04		
ALSG2BM	80,67	23,91	70	14454,398
ALSG4BM	70,59	21,64	70	14344.378
			_	- ,
ALSG6BM	76,52	46,77	65	15135,612
ALSG8BM	104,43	13,56	63	13674.987
AT SC10DM	92 44	15 18	57	13/90 620
ALSGIUDIVI	02,11	10,10	57	13409,029
ALSOL2	79,01	81,25	80	15488,166
ALSOL4	116,45	11,72	72	13182,567
ALSOL6	59,66	39,66	70	14125,375
ALSOL8	60,66	11,65	66	14454,398
ALSOL10	26,76	22,38	80	13803,843
ALSOL2SD	101,87	14,88	64	16595,869
ALSOL4SD	99,46	39,73	68	14454,398
ALSOL6SD	109,69	26,30	67	14454,398
ALSOL8SD	104,43	8,67	67	14454,398
ALSOL10SD	74,55	27,62	67	15848,932

Εξαίρεση φαίνεται να αποτελούν οι μεμβράνες ALSG2, ALSG6BM,ALSOL2, ALSOL10 και ALSOL10SD που εμφάνιζαν φαινόμενα fouling και μείωση της ροής του διαλύματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ –

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΕΚΤΑΣΕΙΣ

11.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή αρχικά παρουσιάστηκε ο τρόπος παρασκευής πορωδών κεραμικών από αλούμινα και αναλύθηκαν οι βασικές παράμετροι που ελέγχουν: α) την πορώδη δομή και β) τις ιδιότητές τους. Η μελέτη οδήγησε στην δυνατότητα παρασκευής πορωδών κεραμικών με προκαθορισμένες και ελεγχόμενες κατά βούληση, ιδιότητες. Ο έλεγχος των ιδιοτήτων επιτυγχάνεται με την επιλογή κόνεων διαφορετικής κοκκομετρίας, με τη χρήση οργανικών φορτίσεων διαφορετικής κοκκομετρικής κατανομής, με την επίδραση μίγματος κόνεων και την μελέτη του θερμικού κύκλου έψησης.

Εφαρμόζαντας την παραπάνω μεθοδολογία, παρατηρήθηκε ότι:

- Τα χαρακτηριστικά των αρχικών κόνεων, όπως η κοκκομετρία και η κοκκομετρική κατανομή, επηρεάζουν σε σημαντκό βαθμό τη πορώδη δομή και τις μηχανικές ιδιότητες των κεραμικών.
- Η αύξηση του αρχικού μεγέθους κόκκων οδηγεί σε αύξηση του τελικού μεγέθους πόρων, ενώ η χρήση στενής κοκκομετρικής κατανομής οδηγεί σε στενή κατανομή μεγέθους πόρων και κατά συνέπεια στη δημιουργία ομοιόμορφων πόρων και κόκκων με αυξημένο πορώδες.
- Όσον αφορά στη χρήση οργανικού προσθέτου παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της κοκκομετρίας του επήλθε σημαντική αύξηση του μέσου μεγέθους πόρων και του πορώδους αλλά μειώνονταν αισθητά οι μηχανικές αντοχές.
- Τέλος, η αύξηση της θερμοκρασίας έψησης οδήγησε σε μείωση του πορώδους και σχετική αύξηση του μεγέθους των πόρων.

Τα αποτελέσματα της παραπάνω συστηματικής μελέτης ήταν καθοριστικά για την διερεύνηση του ελέγχου των ιδιοτήτων των πορωδών κεραμικών. Με βάση αυτά δημιουργήθηκαν πρωτότυπα κεραμικά που χαρακτηρίζονται από σημαντικές ιδιότητες και συγκεκριμένα το μεγάλο πορώδες και μέγεθος πόρων. Το μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθοδολογίας είναι ότι κατά περίπτωση τα κεραμικά υλικά που

παρασκευάζονται και έχουν μεγάλο πορώδες, εμφανίζουν μειωμένες μηχανικές αντοχές.

Προκειμένου να αυξηθούν οι μηχανικές αντοχές μελετήθηκε η επίδραση της χρήσης νανοσωματιδίων στην πορώδη δομή των κεραμικών. Η επίτευξη του ταυτόχρονου ελέγχου της πορώδης δομής, αλλά και της βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων επιχειρήθηκε με διαφορετικούς τρόπους ανάμειξης με νανοσωματίδια.

Από τα πειράματα που έγιναν παρατηρήθηκε ότι καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων στη μήτρα της συμβατικής σκόνης οδηγεί σε περισσότερο ενισχυμένο υλικό. Η παραπάνω μέθοδος οδήγησε σε αύξηση του πορώδους των παραγόμενων υλικών. Τα υλικά που προέκυψαν είχαν σημαντικά αυξημένες μηχανικές ιδιότητες (στη περίπτωση των κεραμικών που προκύπτουν με ανάμειξη νανοκόνεων γ - αλούμινας φτάνει το 100%, ενώ στη περίπτωση του αιωρήματος βαιμίτη η αύξηση είναι της τάξης του 300-500%), οφείλονταν στην προσθήκη ανάλογα με τους διαφορετικούς τρόπους ανάμιξης των νανοσωματιδίων.

Με βάση τα αποτελέσματα της παραπάνω μεθοδολογίας δημιουργήθηκαν κεραμικές μεμβράνες με συγκριμένες ιδιότητες που χρησιμοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές εφαρμογές διήθησης.

πρώτη εφαρμογή που μελετήθηκε Η αφορούσε στην απομάκρυνση πουλαρωματικών υδρογονανθράκων και συγκεκριμένα β-Ναφθένιου και Φενανθρένιου απο το νερό. Δημιουργήθηκαν σύνθετα οργανικά/ανόργανα φίλτρα που συνδύαζαν τις ιδιότητες των πολυμερών και τις προσροφητικές ικανότητες των κεραμικών, με τον εμποτισμό διαφορετικών πορωδών υποστρωμάτων αλουμίνας με τροποποιημένα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή (PEI5-C8) με αποτέλεσμα τη δημιουργία υβριδικών φίλτρων. Παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό εμποτισμού είναι απευθείας ανάλογο με τη συγκέντρωση του πολυμερούς, ενώ η φόρτιση των κεραμικών είναι ανάλογη με τα χαρακτηριστκά της πορώδους δομής τους και ιδιαίτερα με την πορώδη επιφάνεια. Η επιφάνεια των κεραμικών μπορεί να εμποτισθεί με ένα ομοιόμορφου πάχους στρώμα πολυμερούς, έτσι ώστε να αποφευχθεί το φράξιμο των πόρων απο τη διεύσδυση του πολυμερούς. Μέσω της διαδικασίας αυτής αποτρέπεται η μείωση του πορώδους λόγω κλεισίματος των πόρων.

Στη δεύτερη ενότητα, εξετάσθηκε η χρήση των κεραμικών υποστρωμάτων αλουμίνας για την απομάκρυνση φαινολών από απόβλητα ελαιουργείου. Τα συγκεκριμένα φίλτρα παρουσιάζουν καλή απόδοση ροής και διαπερατότητας και ικανοποιητικές τιμές του συντελεστή απόρριψης σε σχέση με τις εμπορικές μεμβράνες. Οι τιμές αυτές συνδέονται άμεσα και με τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των κεραμικών. Έτσι, η διαπερατότητα και η ροή του διαλύματος είναι ανάλογη με τις τιμές του πορώδους και του μεγέθους πόρων. Τα προβλήματα ρύπανσης που δημιουργήθηκαν κατά τη διαδικασία της διήθησης αντιμετωπίσηκαν με την αναγέννησή τους με ροή αζώτου. Σε όλες τις περιπτώσεις μετά την αναγέννηση η ροή του διαλύματος προσεγγίζει τις αρχικές τιμές.

Τέλος μελετήθηκε η ικανότητα επίστρωσης των παραγόμενων πορωδών κεραμικών με ανόργανες μεμβράνες και η απομάκρυνση πρωτεϊνών και οργανικών ενώσεων από προσομοιωμένο αστικό λύμα. Παρατηρήθηκε ότι τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών όπως η διαπερατότητα, η ανάκτηση της ροής, η μείωση της ροής του διαλύματος καθώς και ο βαθμός συγκράτησης επηρεάζονται και από την κατανομή του μεγέθους πόρων και το πάχος της μεμβράνης και από τα χαρακτηριστικά του υποστρώματος (μέγεθος, πόρων, πορώδες).

Αναφορικά με την επίδραση του τρόπου ανάμειξης στη συμπεριφορά και στις ιδιότητες των τελικών μεμβρανών, παρατηρήθηκε ότι ανάλογα με τον τρόπο ανάμειξης υπάρχει και διαφορετικό αποτέλεσμα. Τα υποστρώματα που παρασκευάσθηκαν με απλή ανάμειξη σκόνης γ-αλούμινας και συμβατικής σκόνης δεν παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις συγκριτικά με τα υποστρώματα της ίδιας κατηγορίας που είχαν υποστεί υγρή λειοτρίβηση. Απλά, η τάση που παρατηρήθηκε είναι ότι όσο καλύτερη είναι η διασπορά, το τελικό υλικό καταλήγει να παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες διαχωρισμού.

Η διηθητική ικανότητα των μεμβρανών εξετάσθηκε με την απομάκρυνση πρωτεινών και άλλων μικρομοριακών ενώσεων από προσομειωμένο αστικό λύμα. Βάσει των αποτελεσμάτων συμπεραίνουμε οτι οι μεμβράνες στις συγκεριμένες πειραματικές συνθήκες συμπεριφέρθηκαν σαν μεμβράνες υπερδιήθησης δείχνοντας μικρές τιμές συγκράτησης για μικρομόρια και μεγάλες τιμές για μεγαλομόρια όπως οι πρωτείνες του ορού γάλακτος. Όπως προέκυψε και από τη καμπύλη cut-off η συγκράτηση βρίσκεται πλησιέστερα στην ονομαστική τιμή του 20000.

11.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΕΚΤΑΣΕΙΣ

Βάσει των βασικότερων συμπερασμάτων που πρέκυψαν από τη παρούσα διαδακτορική διατριβή προτείνονται τα ακόλουθα σημεία έρευνας:

- Μελέτη των συνθηκών παρασκευής πορωδών κεραμικών με τη χρήση διαφορετικών πρώτων υλών όπως κόνεις TiO₂, ZrO₂. Τα συγκεριμένα οξείδια είναι γνωστό ότι προσφέρουν εξίσου σημαντικές ιδιότητες όπως υψηλές μηχανικές αντοχές και υψηλή θερμική σταθερότητα.
- Η αναζήτηση νέας τεχνικής παρακευής εξίσου αποτελεσματικής με την εξώθηση, όπως οι μέθοδοι της ισοστατικής συμπίεσης και της χύτευσης.
- Η μελέτη της διηθητικής ικανότητας των υποστρωμάτων που έχουν ενισχυθεί με νανοσωματίδια. Τα αρχικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν σημαντικές τιμές διαπερατότητας των υποστρωμάτων. Προτείνεται περαιτέρω μελέτη των χαρακτηριστικών της ροής των υποστρωμάτων.και εκτίμηση της διηθητικής τους ικανότητας με τη χρήση διαφορετικών διαλυμάτων.

- Η διερεύνηση επιπλέον διαλυμάτων διαφορετικών μοριακών βαρών για τη πλήρη περιγραφή της καμπύλης cut-off των μεμβρανών που παρασκευάστηκαν με τα νανοσωματίδια.
- Οι σημαντικές μηχανικές αντοχές των κεραμικών σε συνδυασμό με τα πορώδη χαρακτηριστικά τους εκτιμάται ότι με την κατάλληλη επίστρωση μεμβράνης θα μπρορούν να χρησιμοποιηθούν στη περιοχή της νανοδιήθησης.
- Η μελέτη της επίδρασης των χαρακτηριστικών της επιφάνειας (υδροφιλία, φορτίο επιφάνειας) και των χαρακτηριστικών του διαλύματος (σχήμα, μέγεθος πόρων, ιοντική ισχύς) στη διηθητική ικανότητα και την απόδοση των μεμβρανών.
- Η περιγραφή της συσχέτισης της προώδους δομής και της συμπεριφοράς των μεμβρανών με τη χρήση κατάλληλου μοντέλου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- K. Ishizaki, S. Komarneni, and M. Nanko, *Porous Materials, Process Technology and Applications*: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [2] Y. Suzuki, N. Kondo, and T. Ohji., "Reactive synthesis of a porous calcium zirconate/spinel composite with idiomorphic spinel grains," J. Am. Ceram. Soc, vol. 86, pp. 1128–1131, 2003.
- [3] Y. Suzuki, P. E. D. Morgan, and T. Ohji, "New uniformly porous CaZrO3/MgO composites with three-dimensional network structure from natural dolomite," *J. Am. Ceram. Soc*, vol. 83, pp. 2091–2093, 2000.
- [4] G. Peter, "Advanced Engineering Ceramics," *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 709-716, 2002.
- [5] T. Liu and S. Perera, "Long term thermal sitability and mechanical properties of aluminum titanate at 100-1200C "*J.Mat.Sci*, vol. 33, pp. 995-1001, 1998.
- [6] K. H. Sandhage, M. B. Dickerson, P. M. Huseman, M. A. Caranna, and J.D.Clifton, "Novel, bioclastic route to self-assembled, 3D, chemically tailored meso/nanostructures: Shapepreserving reactive conversion of biosilica (diatom) microshells.," *Adv. Mater.*, vol. 14, pp. 429–443, 2002.
- [7] E. Vogli, H. Sieber, and P. Greil, "Biomorphic SiC-ceramic prepared by Sivapor phase infiltration of wood.," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, pp. 2663–2668, 2002.
- [8] R. Seshadri and F. Meldrum, " Bioskeletons as templates for ordered,macroporous structures.," *Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 1149-1158, 2000.
- [9] F. C.Meldrum and R. Seshadri, "Porous gold structures through templating by echinoid skeletal plates.," *Chem. Commun.*, vol. 29, pp. 29–30, 2000.
- [10] R. S. Singh, C. A. Grimes, and E. C. Dickey, "Fabrication of nanoporous TiO2 films through Benard-Marangoni convection," *Mat. Res. Innovat.*, vol. 4, pp. 178–184, 2002.
- [11] Y. I. Komolikov and L. A. Blaginina, "Technology of ceramic micro and ultrafiltration membranes (a review)," *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 43, p. 181, 2002.
- [12] Δ. Παντελής, Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά: Παπασωτηρίου, 1996.
- [13] Α. Τσετσέκου, "Κεραμικά Υλικά ", Π. Κρήτης, Εd. Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, 2004.
- [14] I. Ruppel, *Extrusion* vol. 4: ASM International, 1990.
- [15] F. Handle, *Extrusion in Ceramics*: Elsevier 2007.
- [16] W. D. Callister, Materials Science and Engineering An Introduction. USA: Wiley & Sons, 2004.
- [17] J. Benbow, "The influence of formulation on extrudate structure and strength," *Chem.Eng.Science*, vol. 42, pp. 753-766, 1987.
- [18] Α. Τσετσέκου, Σιμωνέτης Σ, Κρητικάκη Α, "Ανάπτυξη κεραμικών φίλτρων ελεγχόμενης πορώδους δομής," in 30 Πανελλήνιο Συνέδριο Κεραμικών, ΕΜΠ, Αθήνα, 2002.
- [19] L. Dean-Mo, "Influence of Solid Loading and Particle Size Distribution on the Porosity Development of Green Alumina Ceramic Mouldings " *Ceramics International* vol. 23 pp. 513-520 1991.

- [20] L. Sheppard, "The changing demand for ceramic additives," *Ceramic Bulletin*, vol. 69, pp. 802-806, 1990.
- [21] O Hara, J. B. Cutler, "Sintering of binary mixtures of alumina powders," J. Am. Ceram. Soc, vol. 61, pp. 1-5, 1978.
- [22] R.L.Coble, "Effects of particles size distribution on initial stage sintering," J. Am. Ceram. Soc, vol. 56, pp. 461-466, 1973.
- [23] S.-J. L.Kang, Sintering Densification Grain Growth, and Microstructure: Elsevier, 2004.
- [24] W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*. New York, 1976.
- [25] S. Benfer, U. Popp, H. Richter, C. Siewert, and G. Tomandl, Sep. Purif. Technol., vol. 231, pp. 22–23, 2001.
- [26] J. R. Groza, "Nanosintering," NanoStruct. Mater., vol. 12, pp. 987-992, 1999.
- [27] R. M. German, Sintering Theory and Practice. New York: Wiley & Sons, 1996.
- [28] S. K. J Park, L Eun, D Yoon, "The microstructural change during liquid phase sintering," *Metall. Ttans.*, vol. 20, pp. 837-45, 1989.
- [29] H. Kita, K. Hori, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, K. Okamoto, and J. Mat. Sci. Let, vol. 14, p. 206.
- [30] J. P. Smith and G. L. Messing, "Sintering of bimodally distributed alumina powder," J. Am. *Ceram. Soc,* vol. 67, pp. 238–242, 1984.
- [31] S. Kwon and L. Messing, "Constrained densification in boehmite-alumina mixtures for the fabrication of porous alumina ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 33, pp. 913–921, 1998.
- [32] B. G. Ravi, R. Chaim, and A. Gedanken, "Sintering of bimodal alumina powder mixtures with a nanocrystalline component," *NanoStruct. Mater.*, vol. 11, pp. 853–859, 1999.
- [33] K. Chan and A. Brownstein, "Ceramic Membranes Growth Prospects and Opportunities," *Cer. Bull*, vol. 70, pp. 703 – 707, 1991.
- [34] H. K. Lonsdale, "The growth of Membrane Technology," J. Membrane Science, vol. 10, pp. 81-91, 1982.
- [35] H. Strathmann, "Membrane Separation Processes," J. Membrane Science,, vol. 9, pp. 121-189, 1981.
- [36] S. Ichimura, T. Tsuru, S. Nakao, and S. Kimura, J. Chem. Eng. Japan, vol. 33, p. 141, 2000.
- [37] L. Cot, A. Ayral, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, and A. Julbe, "Inorganic membranes and solid state sciences," *Solid State Sciences* vol. 2, pp. 313–334, 2000.
- [38] H. P. Hsieh, Inorganic Membranes for Separation and Reaction. Amsterdam: Elsevier, 1996.
- [39] W. Eykamp, "Membrane separation technology principles and applications," in *Membrane separation technology principles and applications*, S. A. S. R.D. Noble, Ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1999.
- [40] W. Doyen, W. Adriansens, B. Molenberghs, and R. Leysen, "A comparison between polysulfone, zirconia and organo-mineral membranes for use in ultrafiltration " *Journal of Membrane Science* vol. 113, pp. 247-258 1996.
- [41] Q. Chang, L. Zhang, X. Liu, D. Peng, and G. Meng, "Preparation of crack-free ZrO2 membrane on Al2O3 support with ZrO2–Al2O3 composite intermediate layers," *Journal of Membrane Science* vol. 250, pp. 105–111, 2005.

- [42] P. Cini, S. R. Blaha, and M. P. Harold, "Preparation and characterization of modified tubular ceramic membranes for use as catalytic supports," *Journal of Membrane Science*, vol. 55, pp. 99-225, 1991.
- [43] L.C.Klein and N.Giszpenc, "Sol-Gel Processing for gas Separation Membranes," *Ceramic Bulletin*, vol. 69, pp. 1821-1830, 1991.
- [44] M. Tsapatsis, G. R. Gavalas, G. Xomeritakis, and N. K. Kanellopoulos, "Recent Advances in Gas Separation by Microporous Ceramic Membranes," p. 397, 2000.
- [45] S. Nakao, T. Suzuki, T. Sugawara, T. Tsuru, and S. Kimura, "Microporous and Mesoporous Materials," vol. 37, 2000.
- [46] R. R. Bhave, Inorganic Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications, New York, 1991.
- [47] J. Coronas and J. Santamaria, Separation Purification Methods, vol. 28, p. 127, 1999.
- [48] T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and K. Haray, J. Membr.Sci, vol. 95, p. 221, 1994.
- [49] K. Kuraoka, R. Amakawa, K. Matsumoto, and T. Yazawa, J. Membr. Sci., vol. 175, p. 215, 2000.
- [50] A. B. Shelekhin, A. G. Dixon, and Y. H. Ma, *AIChE J.*, vol. 41, p. 58, 1995.
- [51] T. Tsuru, "Inorganic membranes for liquid phase separation " Separation and Purification Methods vol. 30, pp. 191–220, 2001.
- [52] C. Falamaki and J. Veysizadeh, "Comparative study of different routes of particulate processing on the characteristics of alumina functionally graded microfilter/membrane supports," *Journal of Membrane Science* vol. 280, pp. 899–910, 2006.
- [53] Ý. I. Erdem, M. Çiftçioðlu, and e. Harsa, "Separation of whey components by using ceramic composite membranes," *Desalination* vol. 189 pp. 87–91, 2006.
- [54] C. Falamaki, M. S. Afarani, and A. Aghaie, "Initial sintering stage pore growth mechanism applied to the manufacture of ceramic membrane supports," *Journal of the European Ceramic Society* vol. 24, pp. 2285–2292, 2004.
- [55] C. G. Guizard, A. C. Julbe, and A. Ayral, "Design of nanosized structures in sol-gel derived porous solids Applications in catalyst and inorganic membrane preparation," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9 pp. 55–65, 1999.
- [56] Y. H. Wong, Y. Zhang, X. Q. Liu, and G. Y. Meng, "Sol-coated preparation and characterization of macroporous α-Al₂O₃ membrane support," *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, vol. 41, pp. 267–275, 2007.
- [57] H. M. Krieg and H. Bissett, "Manufacture and optimization of tubular ceramic membrane supports," *Powder Technology*, vol. 188, pp. 57-66 2007.
- [58] T. Isobe, Y. Kameshima, A. Nakajima, K. Okada, and Y. Hotta, "Gas permeability and mechanical properties of porous alumina ceramics with unidirectionally aligned pores " *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 53-59, 2007.

- [59] G. G. AVCI, Z. Mmrlf, and V. Giinaya, "Processing and Characterization of Microfiltration Supports Prepared from Alumina Powders" *Ceramic International* vol. 22, pp. 23-26 1996.
- [60] C. Falamaki, A. Aghaei, and N. R. Ardestani, "RBAO membranes/catalyst supports with enhanced permeability," *Journal of the European Ceramic Society* vol. 21, pp. 2267–2274, 2001.
- [61] B. K. Park, K. H. Kima, and N. K. Kim, "Preparation of nano porous alumina ceramic from amorphous alumina by hydrothermal synthesis," *Ceramics Processing Research*, vol. 8, pp. 150-155, 2007.
- [62] A.Kritikaki, V. Gekas, and A. Tsetsekou, "Synthesis and characterization of alumina ceramic membranes prepared by different ceramic supports: Effect of substratre characteristics," *Journal of Membrane Science*, 2009.
- [63] Β.Γκέκας and Σ.Πρωιμάκη, Φυσικοχημικές διεργασίες διαχωρισμού για μηχανικούς περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη, 2002.
- [64] A. Seal, D. Chattopadhyay, A. D. Sharma, A. Sen, and H. S. Maiti, "Influence of ambient temperature on the rheological properties of alumina tape casting slurry," *Journal of the European Ceramic Society* vol. 24, pp. 2275–2283, 2004.
- [65] G. Bertranda, C. Filiatreb, H. Mahdjouba, A. Foissyb, and C. Coddet, "Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders," *Journal of the European Ceramic Society* vol. 23, pp. 263–271, 2003.
- [66] A. Tsetsekou, C. Agrafiotis, and A. Milias, "Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications Part I: Slip-casting," *Journal of the European Ceramic Society* (vol. 21 pp. 363–373, 2001.
- [67] Z. Yuping, J. Dongliang, P. Greil, and B.B.Gupta, "Tape casting of aqueous Al2O3 slurries," *Journal of the European Ceramic Society* vol. 20, pp. 1691–1697, 2000.
- [68] A. G. Haerle and R. A. Haber, "Ultrasonic real-time monitoring of cake structure during slip casting," J. Am. Ceram. Soc, vol. 78 1995.
- [69] Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, "Preparation and characterization of high temperature thermally stable alumina composite membrane," J. Am. Cer. Soc, vol. 79, pp. 219-224, 1991.
- [70] F. Dumeignil, Koichi Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen, and H. Shimada, "Modification of structural and acidic properties of sol–gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio" *Applied Catalysis A*, vol. 241 pp. 319–329., 2003.
- [71] W. Zhang, W. Liu, and Q. Xue, "Characterization and tribological investigation of Al2O3 and modified Al2O3 sol-gel films.," *Materials Research Bulletin* vol. 36, pp. 1903–1914., 2001.
- [72] C. Brinker and G. Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*: Elsevier, 1990.
- [73] S. Ananthakumar, V. Raja, and K. G. K. Warrier, "Effect of nanoparticulate boehmite sol as dispersant for slurry compaction of alumina ceramics," *Mater. Lett.*, vol. 43, pp. 174–179, 2000.
- [74] S. Ananthakumar, P. Manohar, and K. G. K. Warrier, "Effect of boehmite and organic binders on extrusion of alumina," *Ceram. Int.*, vol. 30, pp. 837–842, 2004.

- [75] C. S. Kumar, U. S. Hareesh, A. D. Damodaran, and K. G. K. Warrier, "Monohydroxy aluminium oxide (Boehmite, AlOOH), as a reactive binder for extrusion of alumina ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, pp. 1167–1172, 1997.
- [76] A. C. Chen and J. D. Cawley, "Extrusion of α-Al₂O₃–Boehmite mixtures," J. Am. Ceram. Soc. , vol. 75, pp. 575–579, 1992.
- [77] S. Ananthakumar, A. R. R. Menon, K. Prabhakaran, and K. G. K. Warrier, "Rheology and packing characteristics of alumina extrusion using boehmite gel as a binder " *Ceram. Int.*, vol. 27, pp. 231–237, 2001.
- [78] K. S. G. L. Messing, "Sintering of Mixtures of Seeded Boehmite and Ultrafine a-Alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 82-88, 2000.
- [79] H. K. Varma, T. V. Mani, A. D. Damodaran, and K. G. Warrier, "Characteristics of Alumina Powders Prepared by Spray-Drying of Boehmite Sol," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, pp. 1597 - 1600, 2005.
- [80] K. R. Han, C. S. Lim, M.-J. Hong, J. W. Jang, and K. S. Hong, "Preparation Method of Submicrometer-Sized α-Alumina by Surface Modification of γ-Alumina with Alumina Sol," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 750 - 754, 2004.
- [81] S. A. Schmidt and I. Nettleship, "The effect of coarse particles on the microstructural evolution of porous alumina sintered at 1375 °C," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 24, pp. 2741– 2747, 2004.
- [82] J. C. Goldsby, "High temperature mechanical behavior of polycrystalline alumina from mixed nanometer and micrometer powders," *Ceram. Int.*, vol. 27, pp. 701–703, 2001.
- [83] Z. Y. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, G. J. Zhang, and T. Ohjl, "Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramics fabricated by the decomposition of aluminum hydroxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, pp. 2638–2644, 2001.
- [84] Y. P. J. Li, F. Qiu, L. Huang, and J. Guo, "Alumina ceramics fabricated from bimodal alumina with additives," *Mater. Sci. Eng. A* vol. 435–436, pp. 611–619, 2006.
- [85] Z. Y. Deng, T. Fukasawa, M. Ando, G. J. Zhang, and T. Ohji, "High-surface area alumina ceramics fabricated by the decomposition of Al(OH)₃ " *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, pp. 485– 49, 2001.
- [86] A. RUYS, "The nanoparticle-coating process : a potential sol-gel route to homogeneous nanocomposites," *Materials science & engineering. A*, vol. 265, pp. 202-207, 1999.
- [87] F. Caruso, "Nanoengineering of particle surfaces," Adv. Mater., vol. 13, pp. 11–22, 2001.
- [88] W. J. Walker, M. C. Brown, and V. R. W. Amarakoon, "Aqueous powder methods for preparation of grain boundary engineered ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc. 21*, vol. 10–11, pp. 2031–2036, 2001.
- [89] A. Törncrona, J. Brandt, L. Lowendahl, and J. E. Otterstedt, "Sol-gel coating of alumina fibre bundles," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 17, pp. 1459–1465, 1997.
- [90] W. D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction 6th edition*. Univ. of Utah: Wiley, 2003.

- [91] F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi, and Y. Sakka, "Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity," *Journal of the European Ceramic Society* vol. 24, pp. 341– 344, 2004.
- [92] F. Tang, H. Fudouzi, and Y. Sakka, "Fabrication of macroporous alumina with tailored porosity," J. Am. Ceram. Soc., vol. 86, pp. 2050–2054 2003.
- [93] Ε. Τσιουτσιουλικλή, "Σύνθεση νανοκόνεων για περιβαλλοντικές εφαρμογές με χημικές μεθόδους και με μηχανοχημική ενεργοποίηση," in Διατμηματικο Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005.
- [94] D. Tsiourvas, T. Felekis, Z. Sideratou, and C. M. Paleos, "Liquid crystals derived from cholesterol functionalized poly(propylene imine) dendrimers," *Macromolecules*, vol. 35, p. 6466, 2002.
- [95] M. Arkas, D. Tsiourvas, and C. M. Paleos, "Functional dendrimeric "nanosponges" for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from water," *Chem. Mater.*, vol. 15, p. 2844, 2003.
- [96] M. Arkas, L. Eleades, C. M. Paleos, and D. Tsiourvas, "Alkylated hyperbranched polymers as molecular nanosponges for the purification of water from polycyclic aromatic hydrocarbons," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, p. 2299, 2005.
- [97] M. Arkas, D. Tsiourvas, and C. M. Paleos, "Organosilicon dendritic networks in porous ceramics for water purification," *Chem. Mater.*, vol. 17, p. 3439, 2005.
- [98] M. Arkas, R. Allabashi, D. Tsiourvas, E.-M. Mattausch, and R. Perfler, "Organic/inorganic hybrid filters based on dendritic and cyclodextrin "nanosponges" for the removal of organic pollutants from water," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, p. 2771, 2006.
- [99] Ε. ι. Νταρακάς, ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ Θεσσαλονίκη, 2006.
- [100] Ε. Ανυφαντάκης, Τυροκομία Χημεία-Φυσικοχημεία-Μικροβιολογία. Αθήνα: Εκδόσεις Σταμούλη, 2004.
- [101] T. Pac, Dairy Processing Handbook. Lund: Tetra Pac Processing Systems A.B, 1995.
- [102] S. T. Kelly and A. L. Zydney, "Protein fouling during microfiltration: Comparative behavior of different model proteins," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 55, pp. 91-100, 1997.
- [103] Η. Σταμπολιάδης, Σημειώσεις του μαθήματος Εμπλουτισμός Μεταλλευμάτων. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 1994.
- [104] Α. Κρητικάκη, "Εργαστηριακές ασκήσεις του μαθήματος Κεραμικών " Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004.
- [105] K. Younghun, K. Changmook, and Y. Jongheop, "Synthesis of tailored porous alumina with a bimodal pore size distribution," *Materials Research Bulletin*, vol. 39 pp. 2103–2112, 2004.
- [106] W. Brockmeyer and L. S. Aubrey, "Application of ceramic foam filters in molten metal filtration," *Cer.Eng.Science Proc*, pp. 63-73, 1997.
- [107] K. A. DeFriend and A. R. Barron, "A simple approach to hierarchical ceramic ultrafiltration membranes," *Journal of Membrane Science* vol. 212, pp. 29–38, 2003.
- [108] B.Flinn and K.Bordia, "Evolution of detect size and strength of porous alumina during sintering," J.Eur.Cer.Soc, vol. 20, pp. 2561-8, 2000.

- [109] S. Taruta, K. Kitajima, B. Takusagawa, Y. Takagai, K. Okada, and N. Otsuka, "Influence of coarse particle shape on packing and sintering of bimodal size-distributed alumina powder mixtures," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 12, pp. 424–426, 1993.
- [110] K.Herma and D.Atong, "Preparation of microporous alumina shhet support for ceramic membrane by extrusion," *Journal of solid mechanics and materials engineering*, vol. 1, 2007.
- [111] K.Darcivich, D.Roussel, and F.Toll, "Sintering effects related to filtration properties of porous continuously gradient ceramics," *Journal of Membrane Science*, vol. 18, pp. 293-303, 2001.
- [112] H.Katsuki and A. Kawahara, "Preparation and some properties of porous alumina ceramics obtained by the gelatination of aluminum alginate," *J.Mat.Sci*, vol. 27, pp. 6067-6070, 1992.
- [113] G. Li, Z. Jiang, A. Jiang, and L. Zhang, "Strengthening of porous Al₂O₃ ceramics through nanoparticle addition," *NanoStruct. Mater.*, vol. 8, pp. 749–754, 1997.
- [114] T.Taruta, N. Takusagawa, K. Okada, and N. Otsuka, "Liquid phase sintering of bimodal size distributed alumina powder mixtures " *Journal of Materials Science* vol. 31, pp. 573-579, 1996.
- [115] C. S. Nordahl and G. L. Messing, "Sintering of α-Al₂O₃-seeded nanocrystalline γ-Al₂O₃ powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 22, pp. 415–422, 2002.
- [116] P. Kolhe, E. Misra, R. M. Kannan, S. Kannan, and M. Lieh-Lai, "Drug complexation, in vitro release and cellular entry of dendrimers and hyperbranched polymers," *Int. J. Pharm.*, vol. 259, p. 143, 2003.
- [117] M. Seiler, D. Köhler, and W. Arlt, "Hyperbranched polymers: new selective solvents for extractive distillation and solvent extraction," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 30, p. 179, 2003.
- [118] S. M. Burkinshaw, P. E. Froehling, and M. Mignanelli, "The effect of hyperbranched polymers on the dyeing of polypropylene fibres," *Dyes Pigm.*, vol. 53, p. 229, 2002.
- [119] A. Kritikaki and A. Tsetsekou, "Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol-gel derived nanometer alumina: Effect of mixing method," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 1603-1611, 2009.
- [120] C. Russo, "A new membrane process for the selective fractionation and total recovery of polyphenols, water and organic substances from vegetation waters (VW)," *J. Membr. Sci.*, vol. 288, p. 239, 2007.
- [121] S. Benfer, "Ceramic membranes for filtration applications," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, pp. 496-500, 2004.
- [122] P. Wang, N. Xu, and J. Shi, "A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes," J. Membr. Sci., vol. 173, p. 159, 2000.
- [123] A. Conesa, A. F. Roura, J. A. Pitarch, I. Vicente-Mingarro, and M. A. Rodríguez, "Separation of binary gas mixtures by means of sol-gel modified ceramic membranes, prediction of membrane performance," *J. Membr. Sci.*, vol. 155, p. 123, 1999.
- [124] M. Acharya and H. C. Foley, "Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation," J. Membr. Sci., vol. 161, p. 1, 1999.

- [125] M. Bodzek and K. Konieczny, "Comparison of ceramic and capillary membranes in the treatment of natural water by means of ultrafiltration and microfiltration," *Desalination*, vol. 119, p. 191, 1998.
- [126] R. S. A. D. Lange, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, "Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes," J. Membr. Sci., vol. 104, p. 81, 1995.
- [127] C. Agrafiotis and A. Tsetsekou, "Deposition of meso-porous γ-alumina coatings on ceramic honeycombs by sol-gel methods," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 423-434, 2002.
- [128] D. W. Krevelen, in *Properties of Polymers* Amsterdam Elsevier, 1990.
- [129] L. Leger and J. F. Joanny, "Liquid spreading," Rep. Prog. Phys., vol. 55, p. 431, 1992.
- [130] F. Heslot, A. M. Cazabat, and P. Levinson, "Dynamics of wetting of tiny drops: ellipsometric study of the late stages of spreading," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 62, p. 1286, 1989.
- [131] Y. Okamoto, S.-Y. Ishihara, M. Kawano, M. Satoh, and T. Kubota, "Preparation of Co-Mo/Al₂O₃ model sulfide catalysts for hydrodesulfurization and their application to the study of the effects of catalyst preparation," *J. Catal.*, vol. 217, p. 12, 2003.
- [132] N. Houngbedji and K. Waisser, "Silica gel thin-layer chromatography with inverse silicone oil ascending impregnation," J. Chromatogr., vol. 509, p. 400, 1990.
- [133] J. Ryczkowski, "Modification of preparation technique for highly dispersed Ni/γ-Al₂O₃ catalysts," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 40, p. 189, 1989.
- [134] F. L. Hua and Y. F. Tsang, "Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment," *Chemical Engineering Journal* vol. 128, pp. 169–175, 2007.
- [135] L. Palacio, P. Pradanos, I. Calvo, J. G. Kherif, A. Larbot, and A. Hernandez, "Fouling,structure and charges of a composite inorganicmicrofiltration membrane " *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 138, pp. 291–299, 1998.
- [136] Β.Γκέκας, Ν.Φραντζεσκάκη, and Ε.Κατσίβελα, Τεχνολογίες Επεξεργασίας τοζικών επικίνδυνων αποβλήτων. Θεσσαλονίκη, 2002.
- [137] M. B. King, *Phase Equilibrium in Mixtures* Pergamon Press, 1969.
- [138] P. Dabrowski, Z. Podkoscielny, and M. Hubicki, "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review " *Chemosphere*, vol. 58, pp. 1049–1070, 2005.
- [139] M. Otero, M. Zabkova, and A. E. Rodrigues, "Comparative study of the adsorption of phenol and salicylic acid from aqueous solution onto nonionic polymeric resins," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 45, pp. 86–9, 2005.
- [140] N. Roostaei and F. H. Tezel, "Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption," J. Environ. Manag., vol. 70, pp. 157–164, 2004.
- [141] W. Kujawsk, A.Warzawski, W. Ratajczak, T. Porebski, W. Capal, I. Ostrowska, R. A. Terpstra, and "Removal of phenol from wastewater by different separation techniques," *Desalination*, vol. 163, pp. 287–296, 2004.
- [142] E. O. Akdemir and A. Ozer, "Application of a statistical technique for olive oil mill wastewater treatment using ultrafiltration process," *Separation and Purification Technology* vol. 62, pp. 222–227, 2008.

- [143] O. Chedeville, M. Debacq, M. F. Almanza, and C. Porte, "Use of an ejector for phenol containing water treatment by ozonation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 57, pp. 201–208, 2007.
- [144] N. Wang, Z. Chen, L. Zhu, X. Jiang, B. Lv, and H. Tang, "Synergistic effects of cupric and fluoride ions on photocatalytic degradation of phenol " J. Photochem. Photobiol. A: Chem, vol. 191, pp. 193–200, 2007.
- [145] M. C. Hidalgo, M. Maicu, J. A. Nav, and G. Col, "Photocatalytic properties of surface modified platinised TiO2: effects of particle size and structural composition," *Catal. Today*, vol. 129 pp. 43–4, 2007.
- [146] G. Colon, J. M. Sanchez, and M. C. HidalgoJ, "Effect of TiO2 acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation," *J.Photobiol. A: Chem*, vol. 179, pp. 20–27, 2006.
- [147] H.E. Long Jiang, J. Hwatay, A. M. Maszenan, and S. T. LeeTay, "Enhanced phenol biodegradation and aerobic granulation by two coaggregating bacterial strains," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, pp. 6137–6142, 2006.
- [148] D. Bhaumik, S. Majumdar, and K. K. Sirkar, "Pilot-plant and laboratory studies on vapor permeation removal of VOCs from waste gas using silicone-coated hollow fibers," J. Membr. Sci., vol. 167, pp. 107–122, 2000.
- [149] C. K. Yeom, S. H. Lee, H. Y. Song, J. M. Lee, and . "Vapor permeations of a series of VOCs/N2 mixtures through PDMS membrane," J. Membr. Sci., vol. 198, pp. 129–143, 2002.
- [150] L. Gales, A. Mendes, and C. Costa, "Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module," *J. Membr. Sci.*, vol. 197, pp. 211-222, 2000.
- [151] G. Obuskovic, S. Majumdar, and K. K. Sirkar, "Highly VOC-selective hollow fiber membranes for separation by vapor permeation," *J. Membr. Sci.*, vol. 217, pp. 99–116, 2003.
- [152] A. Alem, H. Sarpoolaky, and M. Keshmiri, "Titania ultrafiltration membrane: Preparation, characterization and photocatalytic activity," *Journal of European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 629-635, 2009.
- [153] H. Choi, E. Stathatos, and D. D. Dionysiou, "Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO2 films and TiO2/Al2O3 composite membranes for environmental applications," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 63, pp. 60-67, 2006.
- [154] W. Koschuh, V. H. Thang, S. Krasteva, S. Novalin, and K. D. Kulbe, "Flux and retention behaviour of nanofiltration and fine ultrafiltration membranes in filtrating juice from a green biorefinery: A membrane screening," *Journal of Membrane Science*, vol. 261, pp. 121-128, 2005.
- [155] K. A. DeFriend, M. R. Wiesner, and A. R. Barron, "Alumina and aluminate ultrafiltration membranes derived from alumina nanoparticles," *Journal of Membrane Science* vol. 224, pp. 11–28 2003.
- [156] P.Puninadas and H.Rizvi, "Seperation of mik proteins into fractions rich in casein or whey proteins by cross flow filtration," *Food Research International*, vol. 31, pp. 265-272, 1998.

- [157] S. A. Mourouzidis-Mourouzis and A. J. Karabelas, "Whey protein fouling of large pore-size ceramic microfiltration membranes at small cross-flow velocity, Volume, Issue, 1 October, Pages "*Journal of Membrane Science*, vol. 323, pp. 17-27, 2008.
- [158] S. A. Mourouzidis-Mourouzis and A. J. Karabelas, "Whey protein fouling of microfiltration ceramic membranes—Pressure effects," *Journal of Membrane Science*, vol. 282, pp. 124-132, 2006.
- [159] T. J. Su, J. R. Lu, Z. F. Cui, B. J. Bellhouse, K. Thomas, and R. K. Heenan, "Identification of the location of protein fouling on ceramic membranes under dynamic filtration conditions," *Journal of Membrane Science* vol. 163, pp. 265–275, 1999.
- [160] T. Nylander, "Protein adsorption in relation to solution association and aggregation " *Biopolymers at Interfaces*, M. Dekker, Ed. New York, 1998.
- [161] C.Herrero, P. Pradanos, J. I. Calvo, F. Tejerina, and A.Hernadez, "Flux decline in protein microfiltration: influence of operative parameters" *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 187, pp. 344– 3, 1997.
- [162] C. Guell and R. H. Davis, "Membrane fouling during microfiltration of protein mixtures" J. Membr. Sci., vol. 119, pp. 269–284, 1996.
- [163] G. Brans, C. Schronen, R. G. M. v. d. Sman, and R. M. Boom, "Membrane fractionation of milk: state of the art and challenges," *Journal of Membrane Science* vol. 243, pp. 263–272, 2004.
- [164] P. Punidadas and S. H. Rizvi, "Separation of milk proteins into fractions rich in casein or whey proteins by cross flow filtration "*Food Research International*, vol. 31, pp. 256-272, 1998.
- [165] R. A. Terpstra, B. C. Bonekamp, and H. J. Veringa, "Preparation, characterization and some properties of tubular alpha alumina ceramic membranes for microfiltration and as a support for ultrafiltration and gas separation membranes," *Desalination*, vol. 70, pp. 395-404, 1988.
- [166] S. Lee and J. Cho, "Comparison of ceramic and polymeric membranes for natural organic matter (NOM) removal," *Desalination* vol. 160, pp. 223–232, 2004.
- [167] A. Rektor and G. Vatai, "Membrane filtration of Mozzarella whey," *Desalination*, vol. 162, pp. 279-284, 2004.
- [168] M. Caric, S. D. Milanovic, D. M. Krstic, and M.N.Tekic, "Fouling of inorganic membranes by adsorption of whey proteins," *Journal of Membrane Science*, vol. 100, pp. 82-88, 2001.

ПАРАРТНМАА:

ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ LASER













ПАРАРТНМА В:

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΑΖΩΝ

ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	Α. ΑΛΟΥΜΙΝΑ 115-25 (VAW-NABALTEC)						
	АЛОҮМINA (gr)	ΣΥΝΔΕΤΗΣ (%κ.β.)	ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ (%κ.β.)	ΔΙΑΣΠΟΡΕΑΣ (%κ.β.)	ΝΕΡΟ (%κ.β.)	ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ (%κ.β.)	
AL115-25	600	6	0,5	0,6	26		
AL11530ORG100	500	6	0,3	0,4	32	30	
AL11530ORG200	500	6	0,3	0,4	32	30	
AL11530ORG450	500	13%	0,3	0,4	32	30	

Παρασκευή κεραμικών με πρώτες ύλες κόνεις αλουμίνας (Al₂O₃)

ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	B. ΑΛΟΥΜΙΝΑ TABULAR 45 mm (ALCOA)							
	ΑΛΟΥΜΙΝΑ (gr)	ΣΥΝΔΕΤΗΣ (%κ.β.)	ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ (%κ.β.)	ΔΙΑΣΠΟΡΕΑΣ (%κ.β.)	ΝΕΡΟ (%κ.β.)	ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ (%κ.β.)		
ALTAB45	700	5,1	1,1	0,2	18			
ALTAB4530ORG100	700	6	0,8	0,4	35	30		
ALTAB4530ORG200	700	6	0,8	0,4	38.5	30		
ALTAB4530ORG450	700	6	0,8	0,4	39	30		

κΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	Г. AЛOYMINA TABULAR 300 (ALCOA)						
	AAOYMINA (gr)	ΣΥΝΔΕΤΗΣ (%κ.β.)	ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ (%κ.β.)	ΔΙΑΣΠΟΡΕΑΣ (%κ.β.)	NEPO (%κ.β.)	ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ (%κ.β.)	
ALTAB300	600	8	1,3	0,5	27		
ALTAB30030ORG100	600	10	2,5	0,6	31	30	

ΚΩΔΙΚΟΣ	Δ. ΑΛΟΥΜΙΝΑ TABULAR 1000 μm (ALCOA)							
ΣΥΝΘΕΣΗΣ	AAOYMINA (gr)	ΣΥΝΔΕΤΗΣ (%κ.β.)	ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ (%κ.β.)	ΔΙΑΣΠΟΡΕΑΣ (%κ.β.)	ΝΕΡΟ (%κ.β.)	ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ (%κ.β.)		
ALTAB100	600	8	1,3	0,5	27,3			

κωδικός σύνθεσης	E. ΑΛΟΥΜΙΝΑ SPRAY-DRIED							
	ΑΛΟΥΜΙΝΑ (gr)	ΣΥΝΔΕΤΗΣ (%κ.β.)	ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ (%κ.β.)	ΔΙΑΣΠΟΡΕΑΣ (%κ.β.)	NEPO (%κ.β.)	ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ (%κ.β.)		
ALSD21.5H	550	36	6,54	0,3	22			
ALSD21.530ORG100	500	35	6,36	0,3	30,9	30		
ALSD1200	550	38.5	7	0,3	25,3			
ALSD120030ORG450	500	35	7	0,3	170	30		
	Ζ. ΑΝΑΜΙΞΕΙΣ ΚΟΝΕΩΝ							
------------------------------------	---------------------	---	------	-----------------------	-----------------	-------------------------------	--	--
ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	АЛОҮМINA (gr)	ΑΛΟΥΜΙΝΑ ΣΥΝΔΕΤΗΣ ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ (gr) (%κ.β.) (%κ.β.)		ΔΙΑΣΠΟΡΕΑΣ (%κ.β.)	NEPO (%κ.β.)	ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ (%κ.β.)		
ALTAB300(80)- ALTAB100(20)	550	6,54	0,12	0,3	22	30		
ALTAB1000(80)- ALTAB45(20)	500	7	0,14	0,3	31	30		
ALTAB45(80)- AL115(20)	550	7	0,12	0,3	25.3	30		
ALTAB45(80)- AL115(20) 30ORG100	500	6,7	0,12	0,4	34	30		

KOVIKOZ	Α. ΑΠΛΗ ΑΝΑΜΕΙΞΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑ (115-25)-ΝΑΝΟΚΟΝΕΙΣ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΡΓΙΛΙΟΥ								
ΣΥΝΘΕΣΗΣ	AAOYMINA (gr)	ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ(gr)	ΣΥΝΔΕΤΗΣ (%κ.β.)	ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ (%κ.β.)	ΔΙΑΣΠΟΡΕΑΣ (%κ.β.)	NEPO (%κ.β.)			
ALSG2	500	36	9	1	1	22			
ALSG4	500	4	8	1	1	24			
ALSG6	500	6	8	1	1	27			
ALSG8	500	8	9,36	1	1	29			
ALSG10	500	10	10	1	1	28			
ALSG15	600	15	15	1	1	36			
ALSG20	500	20	16,2	1	1	38			

κωδικός	Β.ΥΓΡΗ ΛΕΙΟΤΡΙΒΗΣΗ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ(115-25)- ΝΑΝΟΚΟΝΙΣ [*] ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΡΓΙΛΙΟΥ								
ΣΥΝΘΕΣΗΣ	АЛОҮМINA (gr)	ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ(gr)	ΩΜΑΤΙΔΙΑ(gr) ΣΥΝΔΕΤΗΣ ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ ΔΙΑΣΠΟΓ (%κ.β.) (%κ.β.) (%κ.β.) (%κ.β.)		ΔΙΑΣΠΟΡΕΑΣ (%κ.β.)	ΝΕΡΟ (%κ.β.)			
ALSG2BM	250 (4x250)	4 (4x10γρ)	7	0,5	1,5	20			
ALSG4BM	250 (4x250)	4 (4x10γρ)	7	0,5	1,5	20			
ALSG6BM	250 (4x250)	6 (4x15γρ)	8	0,5	1,5	20			
ALSG8BM	250 (4x250)	8 (4x20γρ)	10	0,5	1,5	20			
ALSG10BM	350 (4x350)	10 (4x40γρ)	12	0,5	3,5	20			
ALSG15BM	167 (4x167)	15 (4x25γρ)	12	0,5	3,5	27,5			
ALSG20BM	320 (4x320)	20 (4x64γρ)	13	0,5	3,5	30			

Πριν τη διαδικασία της ανάμιξης προηγείται υγρή λειοτρίβηση μίγματος με συγκέντρωση 80% κ.β. στερεά 20% κ.β. νερό και 1.% κ.β. διασπορέα. Για κάθε ανάμιξη προετοιμάζονται 4 μίγματα για υγρή λειοτρίβηση αποτελούμενα από 250 γρ συμβατικής σκόνης το απαιτούμενο ποσοστό νανοσωματιδίων και 20% κ.β. νερό

ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	Γ.ΑΠΛΗ ΑΝΑΜΕΙΞΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ (115-25)- ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΠΡΟΔΡΟΜΗΣ ΟΥΣΙΑΣ [*]							
	ΑΛΟΥΜΙΝΑ (gr) ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ(gr)	ΣΥΝΔΕΤΗΣ (%κ.β.)	ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ (%κ.β.)	ΔΙΑΣΠΟΡΕΑΣ (%κ.β.)	ΝΕΡΟ (%κ.β.)			
ALSOL2	500	6	1	1	20			
ALSOL4	500	6	1	1	20,6			
ALSOL6	500	6	1	1	22			
ALSOL8	511,2	6	1	1	24,6			
ALSOL10	500	6	1	1	26			
ALSOL15	500	7	1	1	28			
ALSOL20	500	7	1	1	28,4			

κωδικός	ΑΠΛΗ ΑΝΑΜΕΙΞΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ (115-25)- ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ ΠΡΟΔΡΟΜΗΣ ΟΥΣΙΑΣ (ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΣΗ ΔΙΑ ΨΕΚΑΣΜΟΥ)							
ΣΥΝΘΕΣΗΣ	ΑΛΟΥΜΙΝΑ (gr) ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ(gr)	ΣΥΝΔΕΤΗΣ (%κ.β.)	ΛΙΠΑΝΤΙΚΟ (%κ.β.)	ΔΙΑΣΠΟΡΕΑΣ (%κ.β.)	ΝΕΡΟ (%κ.β.)			
ALSOL2SD	480	6	1	1	15			
ALSOL4SD	492,8	6	1	1	15,3			
ALSOL6SD	500	6	1	1	15			
ALSOL8SD	500	6	1	1	16			

ALSOL10SD	490,6	6	1	1	16,5
ALSOL15SD	440	6	1	1	16,5
ALSOL20SD	445	6	1	1	17

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ:

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ ΝΑΝΟΚΟΝΕΩΝ

Προσδιορισμός βαιμίτη για την παρασκευή του αιωρήματος βαιμίτη-συμβατικής σκόνης

Για την δημιουργία των αιωρημάτων κόνεων βαιμίτη-συμβατικής αλούμινας μελετήθηκε η προσθήκη 2%.-4%-6%-8%-10%-15% και 20% κ.β. (επί της συμβατικής σκόνης AL115) βαιμίτη.

Ο προσδιορισμός της ποσότητας βαιμίτη βασίζεται στην μοριακή αναλογία που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των νανοκόνεων.

Στη περίπτωση της δημιουργίας αιωρήματος χρησιμοποιείται η ακόλουθη μοριακή αναλογία:

Al(NO₃)₃/H₂0/ NH₃

1/99/1.6

Ο υπολογισμός της αρχικής ποσότητας του πρόδρομου αντιδραστηρίου και γενικά των ποσοτήτων στηρίζεται σε τυφλό πείραμα που προέκυψε με τη χρήση 1 kgr αντιδραστηρίου ένυδρου άλατος του νιτρικού αργιλίου, σύμφωνα με το οποίο κατά την έψηση της ποσότητας που προκύπτει με τη χρήση της παραπάνω μοριακής αναλογίας προκύπτουν 139,4 gr βαιμίτη.

Μίγμα αιωρήματος με 2% βαιμίτη επί της συμβατικής σκόνης ALSOL2-

Για το μίγμα απαιτούνται 1000gr συμβατικής αλούμινας AL115 και 2%κ.β. επί της σκόνης αλουμίνας δηλαδή 20gr βαιμίτη

Βάσει του αρχικού τυφλού πειράματος προέκυψε ότι

Από 1kgr πρόδρομου αντιδραστηρίου προκύπτουν 139,4 gr βαιμίτη

X=143,47gr αντιδραστηρίου για 2% (20gr)

Άρα για τη παρασκευή 20 gr απαιτείται η χρήση 143,47gr ένυδρου νιτρικού αργιλίου

Απο τη στοιχειομετρία της αναλογίας ισχύει:

To 1 mole ένυδρου νιτρικού αργιλίου περιέχει 375 gr
 νιτρικού αργιλίου 162 gr $\rm H_20$

y= 0,38 mole $\tau \alpha$ 143,47gr

Για το νερό από τη στοιχειομετρία προκύπτει ότι $Al(NO_3)_3/H_20=99/1$, επομένως

 m_{H20} : 99x18=1782gr .Επειδή και το ένυδρο άλας περιέχει H₂0 η συνολική ποσότητα m_{H20} : 1782-162x0,38=1720,44gr H₂0

Για τον υπολογισμό της ποσότητας της NH3 από τη στοιχειομετρία προκύπτει ότι Al(NO3)3/ NH3=1/1,6 άρα n $_{\rm NH3:}$ 1,6x0,38=0,608, η ποσότητα m_{\rm NH3:}0,608x17=10,336 gr

Η ογκομετρική ποσότητα της $\rm NH_3$ που έχει περιεκτικότητα 25% κ.
ό είναι :

<u>V_{NH3}=41,6ml</u>

Μίγμα αιωρήματος με 4% βαιμίτη επί της συμβατικής σκόνης ALSOL4-

Οι τελικές ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή του μίγματος είναι:

m Al(NO3)3: 286,44kgr

<u>m_{H20}:1658,88gr</u>

<u>V_{NH3}=83,2ml</u>

Μίγμα αιωρήματος με 6% βαιμίτη επί της συμβατικής σκόνης ALSOL6-

Οι τελικές ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή του μίγματος είναι:

m Al(NO3)3: 430,4kgr

m_{H20}:1597,32gr

<u>V_{NH3}=124,87ml</u>

Μίγμα αιωρήματος με 8% βαιμίτη επί της συμβατικής σκόνης ALSOL8-

Οι τελικές ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή του μίγματος είναι:

m Al(NO3)3: 573,89kgr

<u>m_{H20}:1534,14gr</u>

<u>V_{NH3}=166,5ml</u>

Μίγμα αιωρήματος με 10% βαιμίτη επί της συμβατικής σκόνης ALSOL10-

Οι τελικές ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή του μίγματος είναι:

m Al(NO3)3: 717,36 kgr

<u>m_{H20}:1472,58gr</u>

<u>V_{NH3}=51,952</u>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΔ:

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ Ζ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ

Για τη παρασκευή του κατάλληλου αιωρήματος προς εμποτισμό των κεραμικών υποστρωμάτων απαιτήθηκε η σταθεροποίηση του εκάστοτε αιωρήματος. Οι μετρήσεις του ζ-Δυναμικού για τα υπό μελέτη αιωρήματα παρουσιάζονται στους πίνακες Α-Β. Για τη σταθεροποίηση χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικές αναλογίες στερεών και διαφορετικές συγκεντρώσεις διασπορέα.

Οι αναλογίες ήταν:

40% κ.β. στερεά (AKP30)- 60% H₂O και 0,4%-0,6%-0,8% και 1% κ.β. Darvan C 60% κ.β. στερεά (AKP30)- 40% H₂O και 0,6%-0,6%-0,8%, 0,9%,1% και 1,1% κ.β. Darvan C

ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	Α. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ 40%κ.β.(ΑΚΡ30)-60% ΜΕ ΔΙΑΣΠΟΡΕΑ <u>DARVAN C</u>					
	рН	T(°C)	Αντίσταση(ohm)	Ζ-δυναμικό (ν)		
40%AKP- 60%H₂0- 0.6%Darvan C	8,66	30	2040	0.17383489		
40%AKP- 60%H₂0- 0.7%Darvan C	8,76	30.5	1780	0.301852975		
40%AKP- 60%H₂0- 0.8%Darvan C	8,88	29,3	1510	0.67936979		
40%AKP- 60%H₂0- 0.9%Darvan C	8,78	29,8	1300	0.237720166		
40%AKP- 60%H₂0- 1%Darvan C	8,77	29,3	1222	0.3489761		
40%AKP- 60%H₂0- 1,1%Darvan C	8,67	29,1	1050	0.84766448		

ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ	Β. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ 60%κ.β. (ΑΚΡ30)-40% ΜΕ ΔΙΑΣΠΟΡΕΑ <u>DARVAN C</u>					
-	рН	T(°C)	Αντίσταση(ohm)	Ζ-δυναμικό (ν)		
60%AKP- 40%H₂0- 0.6%Darvan C	8,95	26.8	1100	0.86832		
40%AKP- 60%H₂0- 0.7%Darvan C	9,03	29,9	1220	2.92773		
40%AKP- 60%H₂0- 0.8%Darvan C	8,93	27,7	1070	1.60478		
40%AKP- 60%H₂0- 0.9%Darvan C	8,94	29,5	1000	1.86832		
40%AKP- 60%H₂0- 1%Darvan C	9,13	27	920	1.30803		
40%AKP- 60%H₂0- 1,1%Darvan C	8,96	30	810	0.92773		

ПАРАРТНМА Е:

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΙΞΩΔΟΥΣ

Η μέτρηση του ιξώδους πραγματοποιήθηκε στο αυτόματο ψηφιακό ιξωδόμετρο model M3500a της Grace Instruments του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Ρευστομηχανικής του τμήματος Μηχ.Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Οι συνθήκες μέτρησης που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κοινές για όλα τα δείγματα και παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Αριθμός Βήματος	Ταχύτητα περιστροφής καλύματος (rpm)	Χρόνος παραμονής (sec)	Αριθμός μετρήσεων /βήμα
1	600	60 (10sec/μέτρηση)	6
2	300	60 (10sec/μέτρηση)	6
3	100	60 (10sec/μέτρηση)	6
4	60	60 (10sec/μέτρηση)	6
5	6	60 (10sec/μέτρηση)	6
6	3	60 (10sec/μέτρηση)	6

Πίνακας 1: Συνθήκες μέτρησης ιξώδους

Βάσει του λογισμικού που χρησιμοποιείται δίνεται απευθείας η διατμητική τάση,(τ), το ιξώδες, η θερμοκρασία σε κάθε χρονική στιγμή της μέτρησης. Επιπλέον, υπολογίζεται ο ρυθμός διάτμησης (γ)σε κάθε βήμα μετατρέποντας την ταχύτητα τις τιμές της διατμητικής τάσης-ρυθμού διάτμησης κατασκευάζεται διάγραμμα και βάσει της μορφής της καμπύλης προκύπτουν τα συμπεράσματα για τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του ρευστού.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τιμές του ιξώδους για τα ρευστά που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.



<u>60%κ.β.στερεά-40%Η20</u>



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ:

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ Hg ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΠΟΥ ΕΝΙΣΧΥΘΗΚΑΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

Τα αποτελέσματα της πορώδους δομής αφορούν τα κεραμικά που έχουν παρασκευαστεί πρώτες ύλες κόνεις αλουμίνας (Al₂O₃) και νανοσωματίδια, με τέσσερεις διαφορετικούς τρόπους ανάμειξης. Τα υποστρώματα έχουν πυροσυσσωματωθεί σοτυς 1500°C και 1600 °C.



Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών τύπου SG (0-20%) στους 1500 °C



Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών τύπου SG (0-20%) στους 1600 °C



Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών τύπου BM (0-20%) στους 1500 °C



Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών τύπου BM (0-20%) στους 1600 °C



Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών τύπου SOL (0-20%) στους 1500 °C



Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών τύπου SOL (0-20%) στους 1600 °C



Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών τύπου SD (0-20%) στους 1500 °C



Κατανομή μεγέθους πόρων κεραμικών τύπου SD (0-20%) στους 1600 °C

ПАРАРТНМА Н:

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΡΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ Hg ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Τα αποτελέσματα της πορώδους δομής αφορούν τα κεραμικά που έχουν παρασκευαστεί με πρώτες ύλες κόνεις αλουμίνας (Al₂O₃) και νανοσωματίδια, με τέσσερεις διαφορετικούς τρόπους ανάμειξης. Τα υποστρώματα έχουν πυροσυσσωματωθεί σοτυς 1500°C και η μεμβράνη στους 600 °C.



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης του δείγματος ALSG2



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης του δείγματος ALSG4



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSG6



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSG8





Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSG2BM



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSG4BM





Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSG8BM



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSG10BM



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSOL2



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSOL4



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSOL6



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSOL8



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSOL10





Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSOL4SD



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSOL6SD



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSOL8SD



Κατανομή μεγέθους πόρων υποστρώματος-μεμβράνης ALSOL10SD

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Θ:

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΡΟΗΣ-ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΕΛΑΙΟΥΡΓΕΙΟΥ

ΠΡΟΤΥΠΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΑΛΛΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των διηθημάτων κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Μετρήθηκε η απορρόφηση διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης γαλλικού οξέος στα 280 nm με κυψελίδες χαλαζία.



C (ppm)	Abs
1,2	0,0326
2,4	0,0712
4	0,1259
4,8	0,1547
6,4	0,2108
8	0,2567
9,6	0,3099
11,2	0,3284

AI	.115
----	------

Χρόνος (min) Πίεση 0,5 bar	Poń (LMH)	Τυπ ική απόκλιση	Χρόνος (min) Πίεση 1 bar	Poń (LMH)	Τυπική απόκλιση	Χρόνος (min) Πίεση 1 bar	Poń (LMH)	Τυπική απόκλιση
5	11,39	2,68	2	28,47	1,61	1	59,23	1,6
15	7,59	1,47	6	18,98	3,35	5	20,5	1,6
30	5,50	0,47	8	14,23	0,77	15	9,11	1,07
40	4,27	0,56	17	9,38	2,49	30	5,69	0,27

45	3,7	0,67	35	5,53	2,20	45	4,04	0,17
60	2,84	2,1	60	3,79	1,61	60	4,74	0,67

ALTAB45

Χρόνος (min) Πίεση 0,5 bar	Poή (LMH)	Τυπική απόκλιση
6	18,98	0,73
10	19,36	0,85
15	18,98	0,85
40	7,69	0,60
60	5,69	0,67

ALSD

Χρόνος (min) Πίεση 0,5 bar	Ροή (LPH)	Τυπική απόκλιση	Χρόνος (min) Πίεση 1 bar	Poń (LPH)	Τυπική απόκλιση	Χρόνος (min) Πίεση 1,5 bar	Poń (LPH)	Τυπική απόκλιση
4	14,23	0,25	5	25,06	0,85	2	57,52	5,40
8	13,52	0,50	7	19,52	2,35	5	29,61	4
13	12,70	0,31	13	13,14	1,23	10	19,36	4
15	12,91	0,40	15	14,27	0,53	15	13,69	3,1
25	8,65	0,25	30	8,53	0,80	30	8,35	2,0
45	5,82	0,25	50	5,69	1,23	50	6,38	2,2
			80	4,27	0,53	80	4,27	1,9

ПАРАРТНМА І:

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Προσομοίωση αστικού αποβλήτου στην είσοδο βιολογικού καθαρισμού

Χρησιμοποιήθηκε ορός γάλακτος καθώς η σύστασή του προσεγγίζει τη σύσταση των αστικών λυμάτων. Αυτό συμβαίνει διότι τα συστατικά των αστικών λυμάτων εξαρτώνται από την ανθρώπινη διατροφή και το γάλα περιέχει τα περισσότερα από τα οργανικά που λαμβάνει ο άνθρωπος. Επομένως, είναι σαφές ότι η επεξεργασία μιας ποσότητας ορού γάλακτος μπορεί να προσομοιάσει αρκετά καλά την επεξεργασία αποβλήτων. Αναλυτικότερα το θρεπτικό συμπύκνωμα που παρασκευάστηκε αποτελείται από:

100 ml ορού γάλακτος (αποτελεί την πηγή πρωτεϊνών)

2 γρ ζάχαρης (πηγή υδατάνθρακα)

1 ml οξικό οξύ (πηγή C που καταναλώνουν αναερόβιοι μικροοργανισμοί)

0,5 gr ουρία (πηγή N)

0,5gr όξινο/δισόξινο φωσφορικό κάλιο (πηγή φωσφορικών)

Ειναι γνωστό οτι ο ορός γάλακτος περιέχει 5% λακτόζη και 1,5-2% πρωτεΐνες

Απο τη μελέτη θα υπολογισθεί η ανάκτηση $R_{PROTEINS}$, των μικρομοριακών ενώσεων (όπως η λακτόζη) R_{COD} , και των μεγαλομοριών (σάκχαρα, ουρία, λακτόζη) $R_{MACROMOLECULES}$.

Η ανάκτηση για κάθε ένα από τα παραπάνω περιγράφεται μαθηματικά από τις παρακάτω σχέσεις:

$$R_{PROTEINS} = \frac{C_{PROTEINS}^{F} - C_{PROTEINS}^{P}}{C_{PROTEINS}^{F}}$$
(1)

$$R_{COD} = \frac{C_{COD}^F - C_{COD}^P}{C_{COD}^F} (2)$$

$$R_{MICROMOLECULES} = \frac{C_{MICROM}^{F} - C_{MICROM}^{P}}{C_{MICROM}^{F}}$$
(3)

Όπου $C_{PROTEINS}^F$: η συγκέντρωση των πρωτεϊνών στην τροφοδοσία (mg/lt)

 $C_{PROTEINS}^{P}$: η συγκέντρωση των πρωτεϊνών στην έξοδο (mg/lt)

 C_{COD}^{F} : η συγκέντρωση των μεγαλομοριακών στην τροφοδοσία (mg/lt)

 C_{COD}^{P} : η συγκέντρωση των μεγαλομοριακών στην έξοδο (mg/lt)

 C_{MICROM}^{F} : η συγκέντρωση των μικρομοριακών στην τροφοδοσία (mg/lt)

$$C^{P}_{MICROM}$$
: η συγκέντρωση των μικρομοριακών στην έξοδο (mg/lt)

Βάσει της σύστασης του θρεπτικού συμπυκνώματος γνωρίζουμε ότι

 $C_{COD}^{F} = C_{PROTEINS}^{F} + C_{MICROM}^{F}$ (4) η ίδια σχέση ισχύει και για το πέρασμα

 $C_{COD}^{P} = C_{PROTEINS}^{P} + C_{MICROM}^{P}$ (5)

Ta 100 ml ορού γάλακτος περιέχουν 2,25gr πρωτεΐνες και 5 gr λακτόζη Αναλυτικά δηλαδή οι μικρομοριακές ενώσεις περιλαμβάνουν:

 $C_{MICROM}^{F} = C_{LACTOSE} + C_{\Sigma AKXAPA} + C_{OYPIA}$ ενώ για το COD ισχύει:

 $C_{COD}^{F} = C_{PROTEINS} + C_{MICROM}^{F}$

Το ισοζύγιο που συνδέει όλα τα συστατικά του διαλύματος είναι:

 $\mathbf{R}_{\text{COD}} C_{\text{COD}}^{F} = \mathbf{R}_{\text{PROTEINS}} C_{\text{PROTEINS}}^{F} + \mathbf{R}_{\text{micromol}} C_{\text{MICROM}}^{F}$ όπου

 $C_{PROTEINS}^F$: 2,25 gr/lt

C^F_{MICROM}:5gr/lt+2gr/lt+0,5 gr/lt=7,5 gr/lt

C^F_{COD}: 2,25gr/lt+7,5gr/lt=9,75 gr/lt

Τελικά η ανάκτηση των μικρομοριακών δίνεται από τη σχέση

$$R_{MICROMOLECULES} = \frac{R_{COD}(C_{MICROM}^{F} - C_{PROTEINS}^{F}) - R_{PROTIENS}C_{PROTEINS}^{F}}{C_{MICROM}^{F}}$$

ΠΡΟΤΥΠΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ CASEIN (ΠΡΩΤΕΙΝΗ)

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των διηθημάτων κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Η πρωτεΐνη που ανιχνεύεται είναι η καζεΐνη. Μετρήθηκε η απορρόφηση διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης καζεΐνης στα 280 nm με κυψελίδες χαλαζία.



C (mgr/lt)	Abs
0	0
200	0,143
400	0,335
600	0,45
800	0,623
1000	0,73

ΣΧΕΣΗ ΡΟΗΣ ΠΙΕΣΗΣ

ALSG2

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	94,24279	55,64959	21,75391	0,230828	0,01558
1	115,4634	62,78592	60,54623	0,524376	0,036991
1,5	131,9155	98,68096	84,76673	0,642584	0,164147
2	133,2968	99,84192	130,8981	0,982005	0,237255
2,5	158,1347	114,9422	204,4955	1,293173	0,437923

ALSG4

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	67,51442	60,10314	52,80997	1,278441	0,138102
1	101,5139	93,46435	105,4231	0,962919	0,113436
1,5	120,8912	93,5674	120,5478	1,002849	0,223815
2	139,8116	76,59353	127,2348	1,098847	0,398014
2,5	167,0583	76,80147	140,739	1,187008	0,454299

ALSG6

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H ₂ 0) _{αρχική}	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	34,27529	46,99094	32,4534	0,946845	0,370986
1	57,77102	76,59353	47,70412	0,825745	0,325812
1,5	70,1949	93,36153	55,72267	0,793828	0,330033
2	85,12099	120,2063	70,253	0,825331	0,412181
2,5	94,7161	169,7313	93,98187	0,992248	0,792

ALSG8

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	69,27806	65,43225	69,27806	1	0,055513
1	104,7724	88,86453	90,86256	0,867238	0,151832
1,5	110,7906	97,88423	99,95952	0,902238	0,116494
2	128,9751	107,0184	130,9655	1,015432	0,17024
2,5	168,0508	115,3066	135,3519	0,805423	0,313859

ALSG10

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H ₂ 0) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	69,33466	64,5366	66,98155	0,966062	0,069202
1	90,18664	100,1955	88,67882	0,983281	0,11098
1,5	119,6976	106,3479	110,6462	0,924381	0,111529
2	107,289	107,289	91,05754	0,844421	0,005057
2,5	136,2209	109,0818	112,0345	0,800771	0,42237

ALSG2BM

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	75,16885	59,01643	64,04953	0,852075	0,214882
1	104,002	58,48768	97,21149	0,934708	0,437629
1,5	121,7584	92,64807	98,22411	0,806713	0,239083
2	161,9573	99,60755	127,2348	0,785607	0,384977
2,5	169,6295	105,6857	173,5493	1,023108	0,376961

ALSG4BM

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτη σ η ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	0,5	62,2182	48,13706	0,668746	0,292522
1	1	85,55003	72,72119	0,599829	0,176411
1,5	1,5	108,6628	97,88423	0,705882	0,110115
2	2	86,158	114,5285	0,670715	0,247716
2,5	2,5	123,5308	133,6467	0,696063	0,075691

ALSG6BM

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	60,57504	48,08251	52,51586	0,866955	0,206232
1	117,8689	65,73635	79,61128	0,675422	0,442293
1,5	132,1895	70,36951	101,1509	0,765197	0,467662
2	134,2811	74,11845	107,289	0,798989	0,448035
2,5	177,5432	84,44341	136,2209	0,767255	0,524378
ALSG8

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	69,27806	65,43225	69,27806	1	0,055513
1	104,7724	88,86453	90,86256	0,867238	0,151832
1,5	110,7906	97,88423	99,95952	0,902238	0,116494
2	128,9751	107,0184	130,9655	1,015432	0,17024
2,5	168,0508	115,3066	135,3519	0,805423	0,313859

ALSG10BM

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	69,33466	64,5366	66,98155	0,966062	0,069202
1	90,18664	100,1955	88,67882	0,983281	0,11098
1,5	119,6976	106,3479	110,6462	0,924381	0,111529
2	129,9627	112,8532	121,2366	0,932857	0,131649
2,5	141,4427	131,3709	151,2756	1,06519	0,071207

ALSOL2

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	63,00344	20,32223	31,89238	0,506201	0,677443
1	96,65789	23,29553	58,00795	0,600137	0,75899
1,5	113,9136	21,36059	90,0909	0,79087	0,812484
2	144,5752	24,74938	130,5625	0,903077	0,828813
2,5	171,4457	28,44976	161,9573	0,944656	0,83406

ALSOL4

Πίεση	Ροή νεοού	Ροή	Ροή νεοού	Ανάκτηση	Σχετική
ΔΡ		Διαλύματος		ροήςκαθαρού	μείωση

(bar)	J(H ₂ 0) _{αρχική}	J _{solution}	$J(H_20)_{τελική}$	νερού	της ροής
				$FR(J_F/J_0)$	1-RF
0,5	60,35962	84,2757	44,57228	0,738445	0,396226
1	93,67067	105,1619	56,23965	0,600398	0,122677
1,5	119,8667	105,8175	139,5816	1,164474	0,117207
2	141,6788	119,1933	166,7301	1,176817	0,158708
2,5	209,5448	169,055	189,0103	0,902004	0,193227

ALSOL6

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H ₂ 0) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	73,28638	28,82664	63,953	0,506201	0,677443
1	121,7584	78,07326	80,44135	0,600137	0,75899
1,5	150,7382	90,95995	123,8914	0,79087	0,812484
2	153,4641	125,3554	141,3014	0,903077	0,828813
2,5	187,3413	17,09622	212,058	0,944656	0,83406

ALSOL8

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	69,27806	65,43225	69,27806	1	0,055513
1	104,7724	88,86453	90,86256	0,867238	0,151832
1,5	110,7906	97,88423	99,95952	0,902238	0,116494
2	128,9751	107,0184	130,9655	1,015432	0,17024
2,5	168,0508	115,3066	135,3519	0,805423	0,313859

ALSOL10

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτη σ η ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	74,63996	73,28638	14,77209	0,197911	0,018135

1	99,49077	121,7584	26,13663	0,262704	0,223816
1,5	101,8795	150,7382	27,26169	0,267588	0,479574
2	126,2881	153,4641	36,12841	0,286079	0,21519
2,5	169,494	187,3413	41,56005	0,245201	0,105298

ALSOL2SD

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτη σ η ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	63,953	64,3897	42,94819	0,851638	0,006829
1	98,11055	75,63782	81,68011	0,851638	0,229055
1,5	119,6976	101,8795	121,9334	0,851638	0,14886
2	191,1388	148,3665	137,7689	0,851638	0,223776
2,5	192,0037	180,9502	163,5176	0,851638	0,057569

ALSOL4SD

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	57,49704	58,73054	57,81037	0,99458	0,01592
1	83,44703	84,19209	104,002	0,80236	0,190476
1,5	88,1263	76,80147	127,4259	0,691589	0,397285
2	139,8116	84,19209	147,5924	0,947282	0,429563
2,5	169,055	105,9496	196,4482	0,860558	0,460674

ALSOL6SD

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H ₂ 0) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	73,28638	28,82664	63,953	0,506201	0,677443
1	121,7584	78,07326	80,44135	0,600137	0,75899
1,5	150,7382	90,95995	123,8914	0,79087	0,812484

2	153,4641	125,3554	141,3014	0,903077	0,828813
2,5	187,3413	17,09622	212,058	0,944656	0,83406

ALSOL8SD

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	55,57671	70,1949	27,65253	0,497556	1,538462
1	78,14515	102,3711	76,31801	0,976619	0,341375
1,5	89,23831	126,8545	97,88423	1,096886	0,295964
2	119,6976	129,9627	99,49077	0,831184	0,306279
2,5	148,6263	148,6263	115,3066	0,775815	0,288967

ALSOL10SD

Πίεση ΔΡ (bar)	Ροή νερού J(H20)αρχική	Ροή Διαλύματος J _{solution}	Ροή νερού J(H20) _{τελική}	Ανάκτηση ροήςκαθαρού νερού FR (J _F /J ₀)	Σχετική μείωση της ροής 1-RF
0,5	83,52916	64,48756	43,32089	0,518632	0,488602
1	100,314	86,07062	77,92987	0,77686	0,104462
1,5	136,6596	98,91099	101,8795	0,745498	0,029138
2	148,1076	103,3686	136,4399	0,921222	0,242387
2,5	172,8424	105,9496	182,5067	1,055914	0,419476

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ

ALSG2

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση (bar)	Rm
2160	0,864	61,60%	916	36,21%	0,5	17,17%
2085	0,834	62,93%	837	41,71%	1	25,80%
2062,5	0,825	63,33%	847	41,02%	1,5	24,28%
2000	0,8	64,44%	951	33,77%	2	10,77%
2187,5	0,875	61,11%	1023	28,76%	2,5	4,50%

ALSG4

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση (bar)	Rm
1915	0,766	65,96%	971	32,38%	0,5	7,20%
1607,5	0,643	71,42%	952	33,70%	1	5,42%
1630	0,652	71,02%	806	43,87%	1,5	23,51%
2005	0,802	64,36%	831	42,13%	2	25,46%
1340	0,536	76,18%	883	38,51%	2,5	10,26%

ALSG6

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση (bar)	Rm
2160	0,864	61,60%	931	35,17%	0,5	15,34%
1842,5	0,737	67,24%	926	35,52%	1	11,72%
2135	0,854	62,04%	922	35,79%	1,5	16,11%
2250	0,9	60,00%	875	39,07%	2	23,37%
2140	0,856	61,96%	842	41,36%	2,5	25,92%

ALSG8

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση	Rm
					(bar)	
2485	0,994	55,82%	820	42,90%	0,5	33,20%
2540	1,016	54,84%	891	37,95%	1	25,28%
2372,5	0,949	57,82%	648	54,87%	1,5	52,66%
2087,5	0,835	62,89%	892	37,88%	2	19,13%
2675	1,07	52,44%	768	46,52%	2,5	42,07%

ALSG10

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση	Rm
					(bar)	
2127,5	0,851	62,18%	811	43,52%	0,5	29,53%
1912,5	0,765	66,00%	761	47,01%	1	32,76%
1970	0,788	64,98%	842	41,36%	1,5	23,66%
1527,5	0,611	72,84%	802	44,15%	2	22,63%
1800	0,72	68,00%	844	41,23%	2,5	21,14%

ALSG2BM

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση (bar)	Rm
1720	0,688	69,42%	897	37,53%	0,5	13,62%
2182,5	0,873	61,20%	909	36,70%	1	18,32%
1872,5	0,749	66,71%	894	37,74%	1,5	16,02%
2082,5	0,833	62,98%	865	39,76%	2	22,35%
547,5	0,219	90,27%	862	39,97%	2,5	2,25%

ALSG4BM

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση	Rm
					(bar)	
1847,5	0,739	67,16%	757	47,28%	0,5	32,38%
1710	0,684	69,60%	738	48,61%	1	32,86%
1572,5	0,629	72,04%	893	37,81%	1,5	12,14%
1840	0,736	67,29%	891	37,95%	2	15,95%
1585	0,634	71,82%	718	50,00%	2,5	33,63%

ALSG6BM

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση (bar)	Rm
1900	0,76	66,22%	836	41,78%	0,5	23,45%
1925	0,77	65,78%	875	39,07%	1	19,03%
2027,5	0,811	63,96%	867	39,62%	1,5	21,38%
1852,5	0,741	67,07%	890	38,02%	2	16,24%
1970	0,788	64,98%	821	42,83%	2,5	26,21%

ALSG8BM

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση (bar)	Rm
2422	0,930	55,54%	821	42,34%	0,5	31,20%
2517	1,015	54,48%	895	35,95%	1	22,28%
2323	0,959	57,83%	652	52,87%	1,5	50,66%
2012	0,853	62,88%	892	31,88%	2	18,13%
2657	1,07	52,42%	784	40,52%	2,5	43,07%

ALSG10BM

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση	Rm
					(bar)	
2135	0,854	62,04%	726	49,44%	0,5	39,99%
2425	0,97	56,89%	754	47,49%	1	40,45%
2555	1,022	54,58%	711	50,49%	1,5	47,42%
2132,5	0,853	62,09%	783	45,47%	2	33,01%
2822,5	1,129	49,82%	757	47,28%	2,5	45,38%

ALSOL2

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση (bar)	Rm
885	0,354	84,27%	951	33,77%	0,5	-4,09%
690	0,276	87,73%	954	33,57%	1	-7,06%
437,5	0,175	92,22%	863	39,90%	1,5	0,66%
1782,5	0,713	68,31%	896	37,60%	2	14,57%
1727,5	0,691	69,29%	1013	29,46%	2,5	-0,42%

ALSOL4

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση	Rm
					(bar)	
1765	0,706	68,62%	863	39,90%	0,5	18,36%
2020	0,808	64,09%	828	42,34%	1	26,03%
1522,5	0,609	72,93%	901	37,26%	1,5	10,50%
1712,5	0,685	69,56%	755	47,42%	2	30,82%
1777,5	0,711	68,40%	805	43,94%	2,5	25,60%

ALSOL6

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση	Rm
					(bar)	
1692,5	0,677	69,91%	866	39,69%	0,5	17,03%
1840	0,736	67,29%	817	43,11%	1	24,97%
1895	0,758	66,31%	989	31,13%	1,5	4,74%
700	0,28	87,56%	925	35,58%	2	-3,39%
2222,5	0,889	60,49%	950	33,84%	2,5	13,86%

ALSOL8

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση (bar)	Rm
1700	0,68	69,78%	966	32,73%	0,5	4,94%
1932,5	0,773	65,64%	933	35,03%	1	12,07%
2080	0,832	63,02%	842	41,36%	1,5	25,12%
1840	0,736	67,29%	932	35,10%	2	10,95%
2027,5	0,811	63,96%	886	38,30%	2,5	19,06%

ALSOL10

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	RproteinCOD(mg/lt)RCOD		Πίεση (bar)	Rm
					(541)	
885	0,354	84,27%	951	33,77%	0,5	-4,09%
690	0,276	87,73%	954	33,57%	1	-7,06%
437,5	0,175	92,22%	863	39,90%	1,5	0,66%
1782,5	0,713	68,31%	896	37,60%	2	14,57%
1727,5	0,691	69,29%	1013	29,46%	2,5	-0,42%

ALSOL2SD

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση (bar)	Rm
1822,5	0,729	67,60%	826	42,48%	0,5	23,64%
1830	0,732	67,47%	877	38,93%	1	17,52%
2160	0,864	61,60%	866	39,69%	1,5	23,26%
2110	0,844	62,49%	965	32,80%	2	10,53%
2155	0,862	61,69%	855	40,46%	2,5	24,54%

ALSOL4SD

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση	Rm
					(bar)	
1890	0,756	66,40%	774	46,10%	0,5	30,88%
1725	0,69	69,33%	898	37,47%	1	13,56%
1545	0,618	72,53%	901	37,26%	1,5	10,80%
2025	0,81	64,00%	646	55,01%	2	48,27%
1810	0,724	67,82%	768	46,52%	2,5	30,54%

ALSOL6SD

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση (bar)	Rm
2077,5	0,831	63,07%	879	38,79%	0,5	20,58%
1572,5	0,629	72,04%	669	53,41%	1	39,44%
2052,5	0,821	63,51%	849	40,88%	1,5	23,90%
1507,5	0,603	73,20%	761	47,01%	2	27,36%
1925	0,77	65,78%	805	43,94%	2,5	27,56%

ALSOL8SD

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση	Rm
					(bar)	
1867,5	0,747	66,80%	735	48,82%	0,5	35,33%
1865	0,746	66,84%	761	47,01%	1	32,13%
1762,5	0,705	68,67%	792	44,85%	1,5	26,98%
1837,5	0,735	67,33%	789	45,06%	2	28,35%
1822,5	0,729	67,60%	854	40,53%	2,5	20,23%

ALSOL10SD

C(mg/lt)	ABS	Rprotein	COD(mg/lt)	RCOD	Πίεση	Rm
					(bar)	
2032,5	0,813	63,87%	906	36,91%	0,5	16,69%
2045	0,818	63,64%	915	36,28%	1	15,76%
1862,5	0,745	66,89%	878	38,86%	1,5	17,83%
1185	0,474	78,93%	856	40,39%	2	11,48%
2065	0,826	63,29%	868	39,55%	2,5	21,75%

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Κ: ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ

Ο συντελεστής συσχέτισης είναι ένα αριθμητικό μέτρο που μας δίνει πληροφορίες για το βαθμό της σχέσης ανάμεσα σε δύο μεταβλητές. Οι τιμές του κυμαίνονται ανάμεσα στο -1 και στο +1. Αρνητικός συντελεστής συσχέτισης σημαίνει ότι όταν η μια μεταβλητή αυξάνει η άλλη ελαττώνεται (αρνητική συσχέτιση). Θετικός συντελεστής συσχέτισης σημαίνει ότι όταν η μια μεταβλητή αυξάνει τότε και η άλλη αυξάνει. Όταν ο συντελεστής είναι κοντά στο 0 υπάρχει λίγη ή καθόλου συσχέτιση ενώ όσο πλησιάζει στο 1 η συσχέτιση είναι εντονότερη. Γενικά ισχύει:

- Όταν $|\mathbf{r}| \le 0,3$ υπάρχει συσχέτιση
- An $0,3 \le |\mathbf{r}| \le 0,5$ upárcei asquend suscétist
- An $0,5 \le |\mathbf{r}| \le 0,7$ upárcei mésh suscétish
- Au $0,7 \le |\mathbf{r}| \le 0,8$ υπάρχει ισχυρή συσχέτιση
- $Av |\mathbf{r}| \ge 0.8$ υπάρχει πολύ ισχυρή συσχέτιση
- Αν |r| = 1 τέλεια συσχέτιση

Ο συντελεστής συσχέτισης υπολογίστηκε από τη στατιστική συνάρτηση CORREL του excel. Η στατιστική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε για τη μελέτη της συσχέτισης α) της φόρτισης β) της διαπερατότητας γ) της ανάκτησης της ροής συγκριτικά με τα χαρακτηριστικά της πορώδους δομής των κεραμικών (πορώδες, μέγεθος πόρων, πάχος επικάλυψης).

 Α) Συσχέτιση φόρτισης χαρακτηριστικών πορώδους δομής υποστρώματοςμεμβράνης

	Συντελ	Συντελεστής Συσχέτισης φόρτισης χαρακτηριστικών της πορώδους δομής υποστρώματος-μεμβράνης						
Μέθοδος ανάμιξης	Πορώδες	Μέγεθος πόρων υποστρώματος	Μέγεθος πόρων μεμβράνης	Πάχος επικάλυψης				
GEL	0,561688	0,813801	0,881689	-0,615559				
BM	0,605085	0,613485	0,73748	-0,40436				
SOL	0,970704	0,924626	0,423727	-0,93519				
SD	0,758596	0,858678	0,421659	-0,98514				

 Β) Συσχέτιση διαπερατότητας χαρακτηριστικών πορώδους δομής υποστρώματοςμεμβράνης

	Συντελεστής Συσχέτισης διαπερατότητας χαρακτηριστικών της πορώδους δομής υποστρώματος-μεμβράνης				
Μέθοδος ανάμιζης	Πορώδες	Μέγεθος πόρων υποστρώματος	Μέγεθος πόρων μεμβράνης	Πάχος επικάλυψης	
GEL	0,860966	0,828121	0,615559	-0,94087	
BM	0,44762	0,314722	0,891697	-0,36518	
SOL	0,9276	0,579321	0,842162	-0,6563	
SD	0,979249	0,701414	0,746382	-0,73455	

 Γ) Συσχέτιση διαπερατότητας χαρακτηριστικών πορώδους δομής υποστρώματοςχωρίς μεμβράνη

	Συντελεστής Συσχέτισης διαπερατότητας χαρακτηριστικών της πορώδους δομής υποστρώματος				
Μέθοδος ανάμιζης	Πορώδες	Μέγεθος πόρων υποστρώματος	Μέγεθος πόρων μεμβράνης	Πάχος επικάλυψης	
GEL	0,88793	0,801241	0,44494	-0,822698	
BM	0,626256	0,452988	0,566188	-0,8209	
SOL	0,589877	0,358987	0,556682	-0,44557	
SD	0,963563	0,660774	0,741692	-0,74301	

Δ) Συσχέτιση βαθμού απόρριψης πρωτεϊνών χαρακτηριστικών πορώδους δομής υποστρώματος-μεμβράνης

	Συντελεστής Συσχέτισης διαπερατότητας χαρακτηριστικών της πορώδους δομής υποστρώματος				
Μέθοδος ανάμιξης	Πορώδες	Μέγεθος πόρων υποστρώματος	Μέγεθος πόρων μεμβράνης		
GEL	-0,00726	-0,17186	-0,16095		
BM	-0,73355	-0,5742	-0,3849		
SOL	0,43179	0,047304	0,934323		
SD	0,566085	0,048877	0,978953		